ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 AVRIL 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 18 mars 1957, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **André Cournand**, pour occuper, parmi les Associés étrangers, la place vacante par la mort de M. *Walter Sydney Adams*.

M. **Armand de Gramont** signale à l'Académie la présence de M. **Frits Zernike**, Professeur à l'Université de Groningen, prix Nobel de physique. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

GÉOLOGIE. — *Sur les conglomérats lutétiens de la région de Tende et de la Brigue (Haute-Roya).* Note de Mlle **Anne Faure-Muret**, MM. **Paul Fallot** et **Marcel Lanteaume**.

Des Notes antérieures (1) ont signalé l'existence à la base du flysch noir de l'écaille du Mont Pépin d'un très caractéristique conglomérat à galets de roches cristallines.

L'étude pétrographique de ses matériaux ainsi que de ceux qui apparaissent sporadiquement plus au Sud au même niveau apporte des lumières assez imprévues sur leur origine probable et leur signification tectonique.

Extension des conglomérats. — Les « écailles parautochtones » des géologues italiens s'intercalent entre la couverture autochtone de la terminaison orientale du massif de l'Argentera et le bord du Pennique ligure chevauchant. Entre le Col de Tende et le pied du Mont Bertrand nous en avons distingué quatre. La plus inférieure, dite de Pépin, qu'on peut suivre en Italie jusqu'au Gesso et la seconde (de Riou Frei) moins bien définie en Italie, nous retiendrons particulièrement. Les écailles III et IV ne semblent être que des lames de charriage et règnent surtout au Sud-Est

de la vallée du Rio Freddo. Ces séries s'enfoncent vers le Nord-Est sous une zone de broyage qui les sépare du massif du Marguareis, rattaché par les géologues italiens au front pennique et caractérisé par les faciès briançonnais de sa couverture. L'unité V, formée de flysch à Helminthoïdes, appartient à une nappe ultra-pennique d'après les récentes découvertes de l'un de nous ([2]).

Les conglomérats apparaissent, d'une part, dans l'imbrication inférieure. Il nous y sont connus depuis le Nord de Limonetto où se limitèrent nos investigations, jusqu'au versant gauche de la vallée du Rio Freddo où cette unité perd son individualité. D'autre part, on retrouve plus ou moins loin vers le Sud et le Sud-Est, des conglomérats analogues, observés localement dans l'autochtone aux Cabanes de Nogare (Sud-Est de Morignole) dans l'écaille de la Marta (8 km au Sud de la Brigue), où ils reposent sur le poudingue à *Microcodium*, et au Mont Gerbonte ([3]), qui appartient sans doute aussi à une imbrication locale de l'autochtone.

Position stratigraphique et nature des conglomérats. — Dans toute la série du Mont Pépin les conglomérats soulignent la transgression lutétienne. Ils reposent sur le Trias et le Jurassique depuis le Nord de Limonetto jusqu'au Fort Pépin. Dans les imbrications des Barres de Boaire qui prolongent la série entre Pépin et le Rio Freddo ils font suite au Jurassique ou à du Sénonien broyé. Dans l'autochtone de Morignole ils sont transgressifs sur le Sénonien pélagique, comme aussi à la Marta et au Mont Gerbonte.

Les galets de l'écaille de Pépin correspondent en très grande majorité à des rhyolites à biotite. A ce type courant s'adjoignent des échantillons plus rares de rhyolites à micropegmatites ou à sphérolites. Au Col de Tende, comme à Nogare, certaines rhyolites à nombreux phénocristaux et à débris de cristaux de quartz et de feldspath évoquent des brèches volcaniques.

Sur les 32 roches étudiées, tant du Nord de Limonetto, des abords du Col de Tende, du Mont Pépin que des régions plus méridionales, une seule correspond à une dacite. Il existe une faible proportion de galets de roches sédimentaires — provenant sans doute du substratum — dont une arkose, sans doute permienne, à cailloutis de rhyolite à biotite.

Certaines des rhyolites paraissent très transformées. De la séricite s'est abondamment développée aussi bien dans la pâte qu'au détriment des feldspaths, et l'on peut se demander si la roche n'a pas subi un léger métamorphisme, bien que l'écrasement puisse produire des effets analogues. En tout cas, cette roche fut altérée et écrasée avant de se trouver incorporée en galets dans le Lutétien.

Le ciment qu'à l'œil nu nous avions tenu pour arkosique ne l'est réellement jamais. C'est un calcaire plus ou moins gréseux avec des débris de

feldspaths. Les grains de quartz sont peu roulés, parfois anguleux, de toutes tailles; ils ne sont pas triés. De tout petits galets ou graviers de rhyolites ou de quartz filonien les accompagnent.

Les Nummulites, noyées dans la pâte unissant les galets, sont fréquemment en débris plus ou moins triturés, mais le plus souvent encore intactes et n'offrant alors aucun caractère de remaniement. Il s'agit de *Nummulites aturicus* et *N.* cf. *incrassatus* datant le Lutétien supérieur.

Ces conglomérats passent vers le haut à des grès sombres renfermant la même faune du Lutétien supérieur et, par cette transition, à un flysch noir absolument stérile où ni le Bartonien ni le Priabonien ni l'Oligocène ne peuvent être définis, bien que sa puissance, de l'ordre de 200 m, en laisse supposer l'existence.

Les galets du conglomérat local de l'autochtone des abords de Morignole offrent les mêmes particularités pétrographiques. Un seul d'entre eux correspond à une ancienne roche cristallophyllienne très altérée, différente d'ailleurs de tout ce qui est connu dans l'autochtone de l'Argentera-Mercantour.

Les conglomérats des écailles de la Marta et du Mont Gerbonte sont d'extension très limitée car ils ne sont connus, au Sud de cette montagne, ni au Torrage ni au Mont Legue, ni au Pas de Muraton.

Leurs éléments sont peu différents. Il s'agit toujours de rhyolites mais de faciès plus variés. Aux rhyolites à biotites typiques s'ajoutent des rhyolites à micropegmatite ou à lithophyse. Un échantillon est riche en phénocristaux. Le ciment des conglomérats présente les mêmes caractères que dans la série du Mont Pépin.

Comparaison et âge des roches éruptives des galets. — D'après ce qu'on sait de la région, tous ces matériaux semblent provenir du démantèlement de roches éruptives permiennes.

C'est avec celles de la série du Mont Besimauda et particulièrement celles que nous avons observées au Colle del Pas (Est du Marguareis) que la ressemblance est la plus étroite ([5]), jusque dans le mode d'altération, le développement de la séricite et les indices d'écrasement, qui avaient déjà frappé S. Conti lors de son étude du massif du Besimauda ([4]). En revanche, aucun des galets examinés n'appartient aux divers types de roches clastiques écrasées accompagnant, dans le Pennique ligure, les roches éruptives qui, seules, sont représentées ici.

Le Permien du massif de l'Argentera comporte des roches éruptives. Toutefois entre la Haute Vésubie et l'ennoyage terminal des terrains anciens à l'Ouest de la Roya on n'y connaît aucune rhyolite, mais seulement de rares et très minces coulées de dacites.

Il existe bien, dans les conglomérats du Permien, des galets de roches éruptives, mais cette série détritique ancienne ([6]), limitée à la région du

Mont Bego, des Merveilles et de la Rocca dell' Abisso, ne saurait, de par sa position, avoir fourni les roches incluses dans le Lutétien. D'ailleurs il s'agit là, en majorité, de basaltes et d'andésites qui ne se trouvent pas dans les galets du Tertiaire étudié.

Nature de la sédimentation du Lutétien supérieur conglomératique. — Le Lutétien supérieur de l'autochtone est argilo-gréseux et fait suite en concordance apparente au Sénonien.

En revanche le Lutétien supérieur conglomératique de l'écaille inférieure repose sur du Trias et du Jurassique depuis le Mont Pépin jusqu'au Bec de Baral (Nord de Limonetto). Il en est sans doute de même plus loin vers le Nord-Ouest. Ses contacts avec le Sénonien dans les petites imbrications très écrasées de la barre de Boaire sont peut-être mécaniques.

Il s'en suit que la série I (Pépin) est caractérisée à la fois par sa base triasique-jurassique, sans Néocomien, et par la nature des couches de son Lutétien supérieur transgressif. Celui-ci renfermant quelques cailloux de dolomies et de calcaires mais surtout des galets de rhyolites permiennes, il ne peut s'agir d'une transgression banale soulignée par un conglomérat de base. En majeure partie, les galets de ce conglomérat viennent donc d'ailleurs.

Leur calibrage, leur forme, évoquent un apport fluviatile. Toutefois la stratification ne comporte pas de lentilles sableuses définies ni de dispositifs entrecroisés. Et surtout, les Nummulites, tant fraîches qu'en débris, sont partout et dès la base, associées au ciment. Il ne s'agit donc pas davantage d'un ancien dépôt alluvionnaire ou éluvionnaire recouvert par la mer transgressive. Si le premier transport des galets put être le fait de cours d'eau, le conglomérat s'est partout sédimenté dans la mer, mais sans brassage violent, car les quartz du ciment du conglomérat sont le plus souvent à peine émoussés.

La forme allongée du dépôt visible pourrait faire penser que ces galets ont été dispersés sous l'action d'un courant côtier, mais l'étroitesse de leur affleurement résulte d'une intersection avec la surface topographique et nous ne savons pas, en fait, sur quelle largeur ils règnent. Toutefois l'indice fourni par les apparitions localisées de galets dans l'autochtone du Sud de Morignole et de la région de la Marta incite à penser que le relief d'où provinrent ces matériaux, ou le long duquel ils s'étalèrent, devait s'allonger en direction Nord-Ouest-Sud-Est sur une trentaine de kilomètres depuis le Gesso.

Sens du déplacement des écailles et répartition de leurs faciès. — Les écailles ont été poussées du Nord-Est au Sud-Ouest. L'écaille I (Pépin) paraît avoir subi un faible déplacement dans la région comprise entre le Col de la Crocette et l'amont de Morignole. Sur la transversale du Mont Pépin ou du Col de Tende, il fut au moins de 4 à 5 km. La translation fut sans

doute plus importante au Nord, dans la partie italienne de l'unité. L'écaille II (Riou Frei) a certainement subi un plus grand transport. Son Lutétien au lieu d'être détritique est en calcaires bleutés très purs, sans nulle trace de grès ou d'éléments détritiques. Le flysch qui le surmonte est différent du flysch noir de l'écaille de Pépin.

Si l'on déplie par la pensée les unités tectoniques, il apparaît du Sud-Ouest au Nord-Est : une zone autochtone de largeur indéterminée correspondant à l'enveloppe du massif de l'Argentera, où se sédimentait un Lutétien-Bartonien dépourvu de galets éruptifs; puis une ride arasée faisant affleurer le Trias et le Jurassique, sur lesquels repose aujourd'hui le conglomérat de Pépin. Ce conglomérat ne pouvant provenir du massif de l'Argentera devait être originaire du Nord-Est. S'il rappelle les formations éruptives du Pennique ligure, typiquement représentées au Marguareis et au Mont Besimauda, il n'en peut non plus provenir. En effet, le dépliement des écailles montre qu'au Nord-Est de celle de Pépin régnait le bassin où se sédimentait le Lutétien de la série de Riou Frei. Or celui-ci consiste, on l'a vu, en calcaires à Algues et Nummulites sans aucun apport grossier et absolument différents du Lutétien détritique de l'écaille subordonnée. Les rhyolites de Pépin ne pouvant venir ni de l'Argentera ni du Besmauda n'ont pu émaner que d'un relief anticlinal ayant existé au début de l'Éocène supérieur *entre* le domaine autochtone actuel et celui où s'est déposée la série de Riou Frei. En d'autres termes, le Permien — un Permien d'ailleurs plus apparenté à celui du Besimauda qu'à celui de l'Argentera — a dû affleurer au cœur d'un pli. La mer lutétienne a sédimenté les galets sur le Trias et le Jurassique arasés de son flanc Sud-Ouest formant aujourd'hui la base de l'écaille de Pépin. Ce pli — dont la largeur était au moins de 2-3 km — dut s'étendre jusqu'à hauteur de Limone et sans doute plus au Nord. C'est lui, ou une ride de relai, semblablement érodée à ce moment, qui fournit les galets de l'autochtone de Nogare, de la Marta et du Gerbonte.

Aujourd'hui, dans la zone des écailles, cet ancien affleurement de Permien n'est plus visible, caché qu'il se trouve sous l'écaille de Riou Frei et le massif du Marguareis.

Quant à ces deux unités, la comparaison de leurs constituants stratigraphiques fait apparaître de grandes analogies entre les dépôts sénoniens et lutétiens. En revanche on tend à considérer que dans le Marguareis et contrairement à ce qui existe dans la série de Riou Frei, il y a, sous le faciès pélagique, passage du Sénonien au Paléocène.

Cet hétéropisme des dépôts du début du Tertiaire s'accorde d'ailleurs avec celui qui différencie les Malms des deux unités : ainsi sait-on que le Jurassique supérieur de l'écaille de Riou Frei est en calcaire bleu, sans faciès de Guillestre, alors qu'au Marguareis il comporte des fausses brèches tithoniques de type briançonnais. On soupçonne du reste des transitions

entre ces types, transitions qui feront l'objet d'une autre étude, mais qui impliquent un notable éloignement des bassins de sédimentation.

Conclusion. — L'hétéropisme de ces diverses séries nous oblige donc à conclure que celle de Riou Frei a subi un certain transport par rapport à celle de Pépin et que le Pennique ligure avec sa couverture mésozoïque de faciès briançonnais (Marguareis) a subi un déplacement au moins équivalent par rapport à celle de Riou Frei.

Remontant de la situation tectonique actuelle à la paléogéographie du Tertiaire, tentons de construire un profil situant ces divers bassins dans des proportions vraisemblables. Il apparaît alors que le bassin et la ride anté-lutétienne de Pépin ont dû avoir ensemble 8-10 km de large; que le bassin de sédimentation de la série de Riou Frei dut mesurer, avec la zone de transition à la série du massif du Marguareis, une largeur de l'ordre de 15 km. Compte tenu du chevauchement de l'écaille de Pépin sur l'autochtone, le déplacement du Pennique ligure fut donc au total de 30-35 km sur la transversale du Marguareis. Que de tels chiffres paraissent élevés et qu'on tende, par prudence tectonique, à les réduire, on ne peut en tout cas évoquer moins qu'un charriage de l'ordre de 20 km.

Quant à ce qui se passe plus à l'Est, le manteau allochtone de la série à Helminthoïdes, qui cache jusqu'à la mer le bord du massif ligure et s'étend loin vers le Sud, interdit encore d'en parler.

Dans le secteur embrassé par la présente Note nous arrivons ainsi à la conclusion que le bord frontal du Pennique ligure devait se trouver au Lutétien à 20 ou 30 km au Nord-Est de son emplacement d'aujourd'hui. La ride qui fournit les galets du conglomérat de Pépin paraît être née environ 10 km au Nord-Est du bord actuel de l'écaille I et avoir été allongée sur une trentaine de kilomètres du Nord-Ouest au Sud-Est, entre les régions qui allaient devenir respectivement le bord Sud-Est du massif de l'Argentera et le front Sud-Ouest du Pennique ligure. Hypothétiquement, mais non sans vraisemblance, cette ride nous paraît ainsi être née aux premiers temps de l'orogénie alpine (phase laramique de Stille), avoir été d'abord érodée, ensuite recouverte par la transgression du Lutétien supérieur. Lorsque, vers la fin de l'Oligocène, se produisirent l'avancée du Pennique ligure et la formation des écailles parautochtones tendasques, elle fut définitivement cachée par l'avancée des éléments charriés.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 30, 311 et 586.

(2) M. Lanteaume, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1956, p. 199-202.

(3) M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1496.

(4) S. Conti et G. Rovereto, *Atti Acad. Lincei*, Memoire Ser. VIII, 3, section II, fasc. 3, 1951, p. 43-130.

(5) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Carte géol. Fr.*, 241, t. LII, 1954, p. 283-319.

(6) A. Faure-Muret, *Mém. Carte géol. de Fr.*, 1954 (sans tomaison).

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de « l'échappement du cœur » pendant la stimulation des nerfs pneumogastriques.* Note de MM. **Léon Binet**, **Maurice V. Strumza**, **Michel Vermot** et **Fred Zacouto**.

Le processus aboutissant à l' « échappement cardiaque » pendant la stimulation des nerfs pneumogastriques, n'est pas encore parfaitement élucidé. Pour expliquer la reprise des battements cardiaques malgré la persistance de l'excitation des vagues peuvent être invoqués, entre autres phénomènes :

1° l'épuisement de la production d'acétylcholine ou d'autres produits susceptibles d'inhiber l'activité du cœur pendant la stimulation des nerfs pneumogastriques;

2° l'accélération de la destruction de ces substances inhibitrices;

3° la distension des cavités cardiaques par le sang veineux qui continue à affluer au cœur, pendant l'arrêt en diastole, et déclenchement des contractions systoliques par suite de la tension des fibres myocardiques;

4° l'intervention des glandes surrénales;

5° le réveil de l'activité autonome des formations infranodales par suite de l'inhibition des nœuds sino-auriculaires et auriculoventriculaires.

A la suite d'une expérimentation sur le Chien dont les battements pouvaient être entretenus à volonté, électriquement, nous pensons pouvoir exclure les deux premiers mécanismes explicatifs.

Nos recherches ont porté sur 22 chiens chloralosés dont nous enregistrons la tension artérielle et la respiration. Les nerfs pneumogastriques, mis à nu au cou, étaient stimulés à l'aide d'un excitateur électronique, à raison de 50 impulsions à la seconde d'une durée de 1 ms et d'une tension de 180 V. Les systoles ventriculaires étaient entretenues régulièrement à l'aide d'un générateur électrique donnant des impulsions monophasiques d'une durée de 2 ou 3 ms, d'une intensité de 150 à 400 V et à la fréquence de 80 à 200 à la minute. Les électrodes étaient des aiguilles placées dans le tissu cellulaire sous-cutané, le long des lignes axillaires, de part et d'autre du thorax, au niveau des cinquièmes et sixièmes espaces intercostaux.

Diverses épreuves étaient réalisées, d'abord sur l'animal intact, les stimulations des pneumogastriques étant effectuées sur les nerfs dans leur continuité, soit séparément sur chaque nerf, soit simultanément sur les deux. Dans un second temps, les nerfs étaient sectionnés au cou et des stimulations pratiquées sur le bout périphérique de l'un ou des deux nerfs.

Une excitation initiale donnait l'occasion d'enregistrer l'arrêt des battements cardiaques suivi de l'échappement qui survient en 3 à 105 s, selon les sujets, les nerfs ou les segments de nerfs en cause.

Après une interruption de la stimulation des nerfs pneumogastriques, on attendait le retour de la tension artérielle et de la fréquence cardiaque à leur valeur primitive. Le cœur était alors stimulé à l'aide du générateur électrique et une fréquence déterminée était imposée. Dans ces conditions,

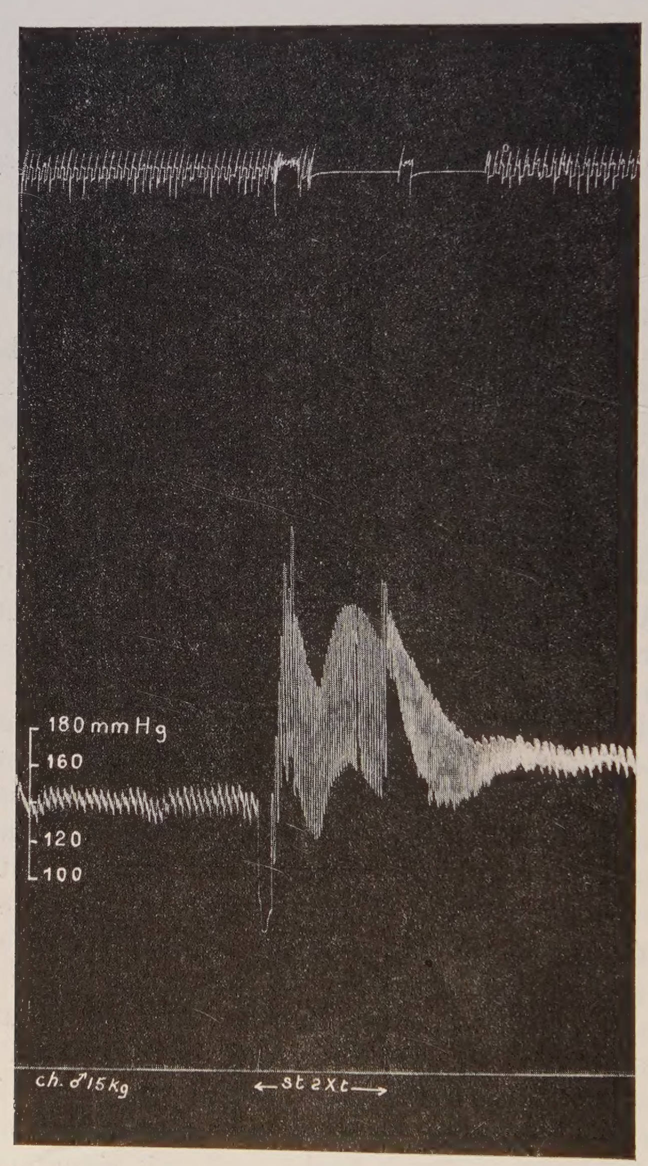


Fig. 1. — Chien 15 kg, chloralosé. De haut en bas : respiration, tension artérielle, temps en secondes. Entre les flèches, stimulation des deux nerfs pneumogastriques dans leur continuité.

l'excitation du bout périphérique des nerfs pneumogastriques n'était plus suivie d'arrêt cardiaque. On sait en effet, depuis Henri Fredericq, que le cœur répond par une systole à une stimulation électrique portée

sur le myocarde pendant l'arrêt diastolique d'origine vagale. Donc durant toute la stimulation qui porte simultanément sur le bout périphérique du nerf pneumogastrique et sur le myocarde, la fréquence cardiaque demeure inchangée.

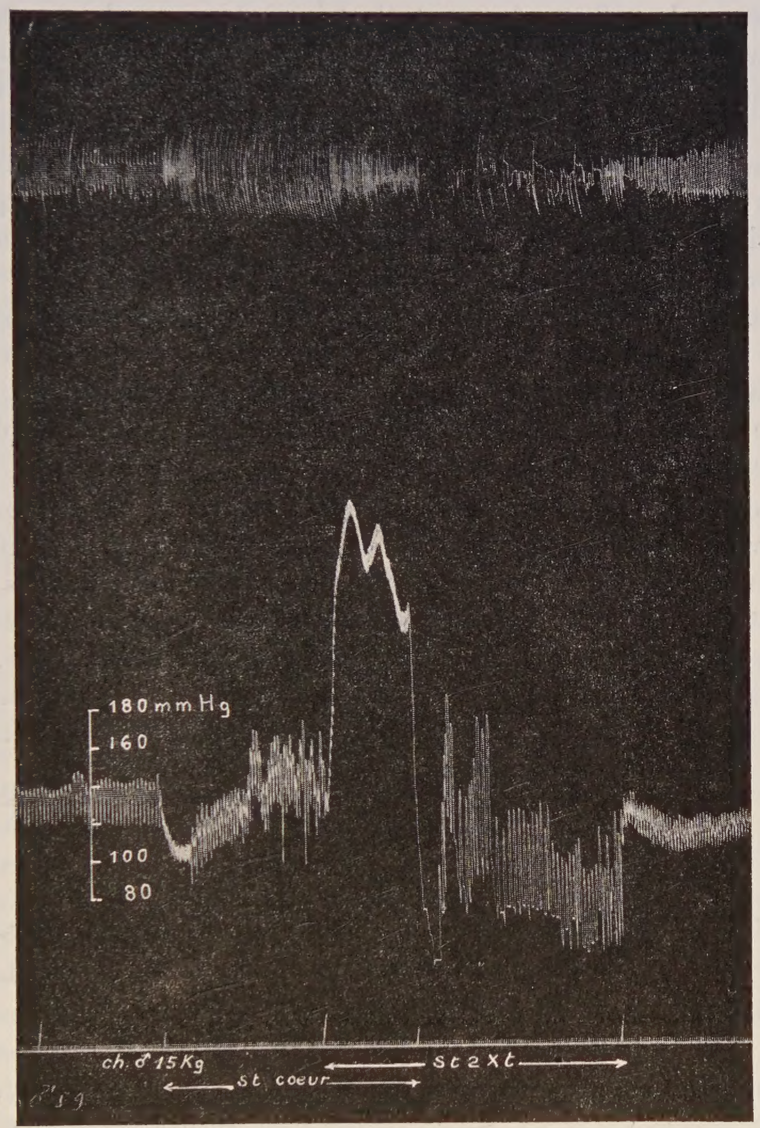


Fig. 2. — Reprendre la légende de la figure 1. Entre les flèches inférieures, stimulation du cœur; entre les flèches supérieures, stimulation des deux nerfs pneumogastriques dans leur continuité. Pendant une minute stimulation simultanée du cœur et des nerfs.

A un moment donné, l'entraînement électrique du cœur est interrompu : immédiatement les battements cardiaques s'arrêtent et, après un laps de temps sensiblement égal à celui enregistré au cours de l'épreuve initiale

témoin, l'échappement survient. On peut ainsi, à volonté, déclencher l'arrêt cardiaque et le phénomène d'échappement 1, 2, 5, ... mn après le début de la stimulation des nerfs pneumogastriques. La durée de l'arrêt cardiaque en diastole est la même pour chaque animal, que ce phénomène ait été retardé ou non par l'entraînement électrique du cœur.

Lorsque pendant l'entraînement électrique du cœur, les nerfs pneumogastriques sont stimulés dans leur continuité, non seulement on ne provoque pas d'arrêt cardiaque, mais on déclenche immédiatement une poussée d'hypertension artérielle accentuée comme par l'excitation du bout central de ces nerfs sectionnés au cou. La suspension de l'entraînement électrique du cœur détermine instantanément l'arrêt de cet organe suivi de la reprise des battements, malgré la persistance de l'excitation des nerfs pneumogastriques.

Si la stimulation simultanée du cœur et des nerfs pneumogastriques dans leur continuité est prolongée plus de 1 mn, l'hypertension s'atténue mais néanmoins, l'interruption de l'entraînement électrique du cœur détermine l'arrêt cardiaque en diastole et, consécutivement, le phénomène d'échappement.

Ainsi, chez le Chien chloralosé, le maintien artificiel de contractions systoliques du cœur à la fréquence de 150 à 200 à la minute (ce qui empêche l'arrêt cardiaque par stimulation des nerfs pneumogastriques au cou), ne permet pas au processus déterminant de l'échappement d'apparaître, même lorsque l'excitation vagale est prolongée plusieurs minutes. L'échappement cardiaque ne peut donc être la conséquence de l'épuisement de la production de substances inhibitrices ni de l'accélération de leur destruction.

(Laboratoire de Biologie aéronautique de la Faculté de Médecine de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Au sujet de la trans-3.5-diméthylcyclohexanone et de son alcool.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert, Hubert Lemoine** et **Gilbert Vivant.**

Ces deux substances sont intransposables; la comparaison de cette cétone (I) et de son stéréoisomère (II) milite en faveur de la représentation gauche en chaise du cyclohexane.

Dans une précédente Note (1) nous avons indiqué que nous n'avions jamais pu atteindre la 3*e*.5*a*-diméthylcyclohexanone-1 (I) contrairement à von Braun et Haensel (2) et à Skita et Faust (3) (●, groupe méthyle) :

Cette question nous intéressant d'une façon toute particulière, nous l'avons

reprise et avons enfin pu réaliser les expériences qui retenaient notre attention depuis dix ans.

Le point fondamental est celui-ci : les 2.6-diméthylcyclohexanols ont manifesté les possibilités suivantes de transposition par chauffage avec du sodium à 200° ([4]), (○, groupe OH) :

Dès lors on pouvait se demander s'il en serait de même pour la série correspondante diméthylée en 3 et 5 :

La transposition (VI)→(VII) a été effectivement observée ([9]), ceci même à froid sous l'influence du sodium (l'un de nous et W. Kondrachoff l'étudient actuellement quant au mécanisme), mais la transposition (VIII) → (VII) se réaliserait-elle encore car les chaleurs de combustion sont respectivement (en calories par gramme) 9 333, 9 220 et 9 147 pour les composés (VI), (VII), (VIII) ([3]).

L'expérience nous a montré que cette transposition ne se produit pas ; le chauffage de l'alcool (VIII) avec un excès de sodium à 200° pendant 50 h, le laisse absolument intact. De plus l'alcool (VII) est intransposable dans les mêmes conditions, même pour un faible pourcentage, contrairement à ce que l'on observe avec les méthylcyclohexanols qui créent des équilibres que nous apprécions à 93 % (α) et 85 % (β et γ) d'alcool biéquatorial ([5]).

Cependant le $3e.5e.5a$-triméthylcyclohexanol-$1a$ (IX) se transpose en l'isomère X par chauffage avec du sodium à 200° (et même dans des conditions plus douces) en produisant l'équilibre 25 % (IX) ⇄ 75 % (X) également trouvé dans d'autres circonstances expérimentales par Wickler ([6]).

Les alcools (VIII) et (IX) qui contiennent tous deux un système 3*e*.5*a*-diméthylé ne se comportent donc pas de la même manière; il est vrai que la transposition éventuelle n'est pas la même. En faisant abstraction du mécanisme actuellement inconnu de ces transpositions, et en ne considérant par suite que l'état initial et l'état final, l'alcool (VIII) aurait dû modifier la position d'un groupe méthyle, tout comme l'alcool (V), tandis que l'alcool (IX) change celle de son groupe hydroxyle.

La cétone (I) a été isolée en s'inspirant de la technique de Skita et Faust qui fait employer un nickel réduit sur terre d'infusoires ([3]); à partir de 168 g de xylénol-1.3.5, ces auteurs ont obtenu 76 g de carbure et 50 g d'un mélange d'alcools. Nous avons pu constater l'importance primordiale de la pureté du nitrate de nickel ainsi qu'il résulte des nombres qui suivent (sur 600 g de xylénol par catalyseur; pour la signification des majuscules du tableau, *voir* un peu plus loin dans la présente Note).

Catalyseur issu d'un nitrate de nickel.	Alcool brut.	Carbure.	A.	B.	C.	D.	E.
I. Pur du commerce	434 g	65,5 g	168 g	32 g	7 g	4 g	1,9 g
II. Technique A	525	20	269	47	7,5	0,2	1,7
III. R. P. exempt de cobalt..	516	<10	209	47	13,5	10,8	4,8
IV. Technique B	460	30	117	22	4,6	3	<0,5

Le catalyseur III a donc donné l'alcool brut avec un rendement de 87 % contre 30 chez Skita et Faust; nous avons, par suite, travaillé avec ce catalyseur en opérant comme suit par fractions de 200 g de xylénol : le produit et le catalyseur sont introduits dans l'autoclave sous une pression de 50 kg d'hydrogène; on chauffe alors à 180-200° et ne met qu'à ce moment l'agitateur en marche; la température monte et se maintient à 230°; en 3 mn la pression tombe complètement; on recharge naturellement jusqu'à la fin de la fixation.

La matière obtenue est ainsi traitée : l'alcool solide est séparé, et l'alcool restant liquide à 0°(A) est oxydé en cétone qui est convertie en oxime solide qui est séparée et en oxime restant liquide à 0°(B) ([7]); cette dernière conduit à une cétone dont l'hydrogénation au platine en milieu acétochlorhydrique engendre un alcool (C) qui fournit un dinitrobenzoate (DNB) F 139°(D) à côté d'un DNB F 64°(E) dont l'hydrolyse libère l'alcool pur (VIII); son oxydation donne une cétone dont la purification par l'intermédiaire de la semicarbazone F 186-187° fait enfin aboutir à la cétone pure (I).

Malgré cette systématique sur les catalyseurs, le rendement en alcool cherché VIII est extrêmement faible; à partir de 3350 g de xylénol-1.3.5 il n'a été obtenu que 28 g de cet alcool (É$_{11}$ 82°; d_4^{20} 0,908; n_D^{20} 1,4580) conduisant à la cétone pure É$_{17}$ 62-63°; d_4^{20} 0,903; n_D^{20} 1,4463 en accord avec les auteurs allemands précités.

Pour la cétone stéréoisomère II issue de l'oxime F 79°, nous avons trouvé d_4^{20} 0,893; n_D^{20} 1,4425 nombres concordant également avec ceux relatés par les

auteurs précités (la semicarbazone de cette cétone cis fond à 197-198° et le mélange des deux semicarbazones à 183-186°). La cétone reconnue de caractère cis parce que fournissant deux alcools, a donc des constantes plus faibles que celles de la cétone déclarée trans I qui n'en engendre qu'un. Or ces deux caractères ne sont harmonisables qu'en considérant la structure gauche en chaise du noyau cyclohexanique, et ceci vérifie nos précédents travaux sur la détermination de la structure gauche de la cétone II par sa conversion en le carbure correspondant de moindres constantes, cétone ainsi trouvée diéquatoriale ([8]).

Enfin nous avons montré précédemment que la cétone II est intransposable par l'une quelconque des méthodes habituelles permettant le passage de la *l*-menthone à la *d*-isomenthone ou inversement ([9]). Nous avons maintenant observé qu'il en est de même pour la cétone I dans l'essai de Beckmann à l'acide sulfurique concentré; on la retrouve intacte, conclusion basée sur la conversion en l'alcool (VIII) de DNB F 64°,5 par l'hydrure d'aluminium et de lithium tandis que dans les mêmes conditions, la cétone II engendre l'alcool (VII) de DNB F 73°.

(*) Séance du 25 mars 1957.

([1]) Mlle M.-M. Claudon, MM. R. Cornubert, H. Lemoine et R. Malzieu, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 309.

([2]) *Ber.*, 59, 1926, p. 1999.

([3]) *Ber.*, 72, 1939, p. 1127.

([4]) R. Cornubert, P. Anziani, P. Hartmann et M. Lemoine, *Bull. Soc. chim.*, 17, (5), 1950, p. 6.

([5]) R. Cornubert, K. Nadjm-Abadi, W. Kondrachoff et R. Vuillemin, essais inédits.

([6]) *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2171.

([7]) Contrairement à l'opinion émise par von Braun, Skita et leurs collaborateurs, l'oxime B même abandonnée à 0° et ne déposant plus de cristaux F 79°, pendant plusieurs jours n'est pas pure, thèse que nous avons toujours soutenue; elle conduit en effet aux DNB (D) et (E).

([8]) Mlle M. M. Claudon, MM. R. Cornubert, H. Lemoine et R. Malzieu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1471.

([9]) R. Cornubert, R. André et P. Hartmann, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 863-867.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— aux Cérémonies organisées par l'**École polytechnique de Prague**, pour commémorer, du 25 mai au 2 juin 1957, le deux cent cinquantième anniversaire de la fondation de l'enseignement technique dans cette ville : MM. **Georges Darrieus** et **Georges Poivilliers**;

— dans le jury d'attribution de la **Médaille d'or française de la science des**

climats artificiels, qui sera décernée tous les deux ans par l'Industrie thermique, à l'occasion des **Journées internationales de Chauffage, Ventilation et Conditionnement de l'Air** : M. **Albert Caquot**.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— du deuxième **Colloque international sur la qualité végétale**, qui aura lieu au Conservatoire national des arts et métiers, du 24 au 27 avril 1957;

— des Congrès de l'**Achema**, qui se tiendront à Francfort-sur-le-Mein, du 31 mai au 8 juin 1958, dans le cadre du **Rassemblement européen des Arts chimiques**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Collection de logique mathématique. Série A. XII. *La crise de la raison et la Logique*, par E. W. Beth.

Il signale également plusieurs feuillets polycopiés :

1° Union internationale de physique pure et appliquée. *Rapport du Secrétaire général* et *Annexes* n°s 1, 2, 3;
2° id. *Colloque international. Problèmes physiques de la Télévision en couleurs. Circulaire* n° 2.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Le volume des Polyèdres entiers*. Note de M. **John E. Reeve**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Formule donnant une relation entre le volume d'un polyèdre entier et le nombre de ses points communs avec les réseaux entiers et associés.

Soit l le réseau fondamental dans le plan euclidien E_2, à savoir l'ensemble des points à coordonnées entières dans un système fixe de coordonnées cartésiennes, le parallélogramme fondamental ayant pour aire l'unité. Un sous-ensemble non vide de E_2 s'appelle un *l-polygone* s'il admet un recouvrement fini simplicial par des simplexes rectilignes dont les sommets appartiennent à l et si dans un tel recouvrement chaque simplexe de dimension 0 ou 1 appartient à au moins un 2-simplexe; il est alors bien connu que

l'aire $A(\gamma)$ de γ est déterminée par la formule

$$A(\gamma) = l(\gamma) - \frac{1}{2} l(\bar{\gamma}) - 1,$$

où $l(\gamma)$ et $l(\gamma)$ indiquent le nombre de points de l qui appartiennent respectivement à un l-polygone γ et à sa frontière γ, pourvu que $\bar{\gamma}$ soit une courbe fermée de Jordan.

Certaines généralisations de cette formule ont été données, notamment par M. Eugène Ehrhart [1]. Cependant, autant que je sache, la généralisation suivante, valable pour tous les l-polygones de E_2, n'a pas encore été publiée.

THÉORÈME. — *Si γ est un l-polygone arbitraire, et si $A(\gamma)$ désigne son aire, alors*

$$(1) \qquad A(\gamma) = \{ l(\gamma) + N(\gamma) \} - \frac{1}{2} \{ l(\bar{\gamma}) + N(\bar{\gamma}) \},$$

où $N(\gamma)$ et $N(\bar{\gamma})$ désignent les caractéristiques d'Euler-Poincaré de γ et γ.

Dans cette Note nous définissons la caractéristique d'Euler-Poincaré de tout complexe n-dimensionnel, simplicial et fini, contenant α_i simplexes de dimension i, $0 \leq i \leq n$, comme l'entier $\sum_{i=1}^{i=n} (-1)^{i+1} \alpha_i$.

Le but principal de cette Note est d'attirer l'attention sur le fait qu'il existe une formule analogue à (1) associant dans l'espace euclidien E_3 le volume d'un polyèdre au réseau fondamental.

Soit L le réseau fondamental de E_3, c'est-à-dire l'ensemble des points à coordonnées entières dans un système de coordonnées cartésiennes, le parallélépipède fondamental ayant pour volume l'unité. Pour chaque entier positif n nous définissons un réseau L_n de la manière suivante : le point (a, b, c) appartient à L_n si et seulement si le point (na, nb, nc) appartient à L ; en particulier $L_1 = L$.

Un sous-ensemble non vide de E_3 s'appelle un *L-polyèdre* s'il admet un recouvrement fini simplicial par des simplexes rectilignes dont les sommets appartiennent à L et si dans un tel recouvrement chaque simplexe de dimension 0,1 ou 2 appartiennent à au moins un 3-simplexe. Si π est un L-polyèdre, $\bar{\pi}$ désigne l'ensemble des points frontières de π. D'autre part, $L_n(\pi)$ et $L_n(\bar{\pi})$ désignent, pour $n \geq 1$. le nombre de points de L_n qui appartiennent respectivement à π et π.

THÉORÈME. — *Si n est un entier positif et si π est un L-polyèdre de volume $v(\pi)$, alors*

$$2(n-1)n(n+1)V(\pi) = 2\{ L_n(\pi) - nL_1(\pi) - (n-1)N(\pi) \} \\ - \{ L_n(\bar{\pi}) - nL_1(\bar{\pi}) - (n-1)N(\pi) \},$$

où $N(\pi)$ et $N(\bar{\pi})$ désignent les caractéristiques d'Euler-Poincaré de π et de $\bar{\pi}$.

Ce théorème, ainsi que d'autres résultats, sont démontrés par l'auteur dans un article qui paraîtra prochainement dans les « Proceedings of the London Mathematical Society ».

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 686; **242**, 1956, p. 332, 1570, 1844, 2217; **243**, 1956, p. 347; **244**, 1957, p. 157, 434.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Valeur minima du module pour un ensemble fermé d'indices algébriques*. Note de Mlle **Christiane Chamfy**, présentée par M. Paul Montel.

Soit S_1 l'ensemble des entiers algébriques supérieurs à 1 en module dont tous les autres conjugués sont intérieurs au cercle-unité; ces nombres sont réels. Soit S_2 l'ensemble des entiers algébriques réels et S_2 l'ensemble des entiers algébriques imaginaires qui sont, ainsi qu'un autre de leurs conjugués, extérieurs au cercle-unité, tous les autres conjugués lui étant intérieurs.

L'ensemble S_1 est fermé et le plus petit nombre positif de S_1, que nous appellerons θ_1, est le zéro supérieur à 1 de $z^3 - z - 1$.

J. Kelly (1) a démontré que l'ensemble $S_1 + S_2$ est fermé; S_2 n'a donc pas de point d'accumulation sur le cercle-unité et le problème se pose de déterminer les nombres de $\overline{S}_2$ qui ont le module minimum.

Les nombres de $\overline{S}_2$ imaginaires purs sont les racines carrées des nombres négatifs de S_1, les plus petits en module sont $\pm i\sqrt{\theta_1}$, zéros de $z^6 - z^2 + 1$. *Nous allons montrer que $\sqrt{\theta_1}$ est le minimum du module des nombres de S_2 et qu'il est atteint uniquement pour les couples zéros de $z^6 - z^2 + 1$, $z^3 + z^2 - 1$ et $z^3 - z^2 + 1$. D'autre part, il n'existe pas de couple de nombres conjugués de S_2 simultanément inférieurs ou égaux en valeur absolue à $\sqrt{\theta_1}$, autres que les nombres $\pm\sqrt{\theta_1}$, zéros de $z^6 - z^2 - 1$; ce minimum $\sqrt{\theta_1}$ est* $\# 1,151$.

1. Soient α et β deux nombres conjugués de S_2 ou de S_2, zéros du polynome irréductible à coefficients entiers :

$$P(z) \equiv \varepsilon z^s + a_2 z^{s-1} + \ldots + a_s \qquad (a_s > 0,\ \varepsilon = \pm 1),$$

satisfaisant aux conditions

$$(A) \qquad |\alpha| \leq \sqrt{\theta_1} \quad \text{et} \quad |\beta| \leq \sqrt{\theta_1}.$$

On vérifie immédiatement que α et β ne peuvent satisfaire à (A) si $P(z)$ est réciproque. Supposons que $P(z)$ ne soit pas réciproque et formons : $Q(z) \equiv \varepsilon z^s P(1/z)$. Au couple α, β nous ferons correspondre la fraction rationnelle $f(z) \equiv P(z)/Q(z)$, telle que $|f(z)| = 1$, pour $|z| = 1$, qui admet $1/\alpha$ et $1/\beta$ pour seuls pôles dans $|z| \leq 1$. Soit $f(z) \equiv u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n + \ldots$

au voisinage de $z=0$. Ce développement est à coefficients entiers, en particulier $u_0 = a_s$ est > 0. Considérons la suite des fractions

$$\Phi_0(z) \equiv f(z)\frac{(\alpha z-1)(\beta z-1)}{(z-\alpha)(z-\beta)}, \qquad \ldots, \qquad \Phi_n(z) \equiv \frac{\Phi_{n-1}(z)-\Phi_{n-1}(0)}{\Phi_{n-1}(z)\,\Phi_{n-1}(0)-1}\,\frac{1}{z}, \qquad \ldots.$$

$\Phi_n(z)$ est définie, holomorphe et bornée par 1 en module pour $|z| \leqq 1$ si $|\Phi_{n-1}(0)| \neq 1$. Les conditions $|\Phi_n(0)| \leqq 1$ donnent des relations d'inégalité entre les coefficients u_n de $f(z)$ et ses pôles $1/\alpha$ et $1/\beta$.

1° $|\Phi(0)| \leqq 1$ entraîne, si (A) est vérifiée : $u_0 = 1$.

2° On a alors $|\Phi(0)| < 1$ et $|\Phi_1(0)| \leqq 1$ entraîne : $u_1 = 0$ ou $u_1 = \pm 1$. Si $|\Phi_1(0)| = 1$, α et β sont des unités du troisième degré, conjuguées de l'inverse d'un nombre de S_1. Il existe seulement deux tels couples satisfaisant à (A). Ils sont formés des conjugués de $\pm 1/\theta_1$, zéros de $z^3 + z^2 - 1$ et $z^3 - z^2 + 1$, qui appartiennent à $\overline{S}_2$ et ont pour module $\sqrt{\theta_1}$.

3° Supposons $|\Phi_1(0)| < 1$ et exprimons que $|\Phi_2(0)| \leqq 1$:

a. *si* $u_1 = \pm 1$: cette inégalité entraîne simultanément $u_2 < 1$ et $u_2 > 0$. *Ce cas est donc impossible.*

b. si $u_1 = 0$: $|\Phi_2(0)| \leqq 1$ entraîne que :

si α *et* β *sont réels,* ils sont de signes contraires et $u_2 = 1$;

si α *et* β *sont imaginaires* $u_2 = -1$.

Si $|\Phi_2(0)| = 1$, α et β sont des unités du quatrième degré et l'on vérifie immédiatement qu'elles ne peuvent satisfaire à (A).

4° Supposons $|\Phi_2(0)| < 1$: $|\Phi_3(0)| \leqq 1$ entraîne $u_3 = 0$.

2. Le développement de $f(z)$ est donc de la forme :

$$f(z) = 1 + \varepsilon z^2 + u_4 z^4 + \ldots,$$

où

$\varepsilon = -1$ si α et $\beta \in S_2$, $\quad \varepsilon = 1$ si α et $\beta \in$ S[illegible].

Posons

$$N_1(z) \equiv (z^4 + \varepsilon z^2 - 1) f(z) - (z^4 - 1) \equiv (1 - u_4) z^4 + \ldots,$$
$$D_1(z) \equiv (z^4 - 1) f(z) - (z^4 - \varepsilon z^2 - 1) \equiv -u_4 z^4 + \ldots.$$

La fonction $g_1(z) \equiv [N_1(z)/D_1(z)]$ vérifie $|g_1(z)| = 1$ sur $|z| = 1$ et le théorème de Rouché montre que $g_1(z)$ est holomorphe dans $|z| \leqq 1$. Donc $|g_1(0)| \leqq 1$, ce qui est équivalent à $u_4 > 0$.

Supposons $u_4 > 1$. La fonction

$$g_2(z) \equiv \frac{g_1(z) - g_1(0)}{g_1(z)\,g_1(0) - 1}\,\frac{1}{z}$$

est holomorphe et bornée par 1 en module pour $|z| \leqq 1$. Or l'inégalité $|g_2(1/\alpha)| \leqq 1$ est incompatible avec (A). Donc $u_4 = 1$.

Le développement de $g_1(z)$, valable pour $|z| \leqq 1$, est alors à coefficients entiers. La valeur moyenne de $g_1(z)$ sur $|z| = 1$ étant 1, $g_1(z)$ se réduit à un

monome de la forme $\pm z^p$, avec $p \geq 1$. Alors

$$f(z) = \frac{(z^4 - 1) \pm z^p(z^4 - \varepsilon z^2 - 1)}{(z^4 + \varepsilon z^2 - 1) \pm z^p(z^4 - 1)}$$

et l'on vérifie immédiatement que les seuls couples correspondants satisfaisant à (A) sont $\pm\sqrt{\theta_1}$ et $\pm i\sqrt{\theta_1}$.

(1) *Amer. J. Math.*, 72, 1950, p. 565-572.

ALGÈBRE. — *$\overline{\mathcal{D}}$ représentation des demi-groupes.* Note (*) de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Georges Darmois.

La $\overline{\mathcal{D}}$-classe D (1) du demi-groupe (1) S sera dite de type « élémentaire » si l'on a identiquement dans D : $\overline{\mathcal{L}} \cap \mathcal{R} = \mathcal{L} \cap \overline{\mathcal{R}} = \overline{\mathcal{K}}$ et l'on montrera que sous cette hypothèse, il est possible d'associer à D deux représentations de S par des matrices dont les éléments non nuls appartiennent à un groupe Γ déterminé par D. Ceci généralise à la totalité de S une construction analogue de D.D. Miller et A. H. Clifford (3) valable pour les seuls éléments de D et une autre représentation décrite antérieurement (4).

Proposition 1. — *Si s, $\bar{s}$ et $a \in$ S sont tels que $as\bar{s} = a$, l'application $x \to xs$ est une application biunivoque compatible avec $\overline{\mathcal{R}}$ de Sa sur Sa′ ($a' = as$). En particulier, si* K *est une $\overline{\mathcal{K}}$-classe de* S *et si* $Ks \cap K \neq \emptyset$ *alors* $Ks = K$, *biunivoquement.*

Démonstration. — 1° Pour tout $b \in Sa$, $bs\bar{s} = b$ car $b = ua$ implique $bs\bar{s} = uas\bar{s} = ua = b$. Donc la translation à droite $s\bar{s}(\bar{s}s)$ est une application identique de $Sa(Sa')$ sur lui-même. 2° $\overline{\mathcal{L}}$ étant régulière à droite, $Sas \subset Sa'$ et $Sa'\bar{s} \subset Sa$; donc $Sas\bar{s} \subset Sa'\bar{s} \subset Sa$. 3° Pour tout $b \in Sa$, $b' = bs$, on a $b\overline{\mathcal{R}}b'$ car $b = b'\bar{s}$. Donc si $c\overline{\mathcal{R}}b(c, b \in Sa)$ on a $cs = c'\overline{\mathcal{R}}c$, $bs = b'\overline{\mathcal{R}}b$ et, en raison de la transitivité de $\overline{\mathcal{R}} : c'\overline{\mathcal{R}}b'$. 4° Si $ks = k'(k, k' \in K$, c'est-à-dire $k\overline{\mathcal{L}} \cap \overline{\mathcal{R}}k')$, il existe par hypothèse $\bar{s}$ tel que $k'\bar{s} = k$. Donc s applique biunivoquement K sur une certaine $\overline{\mathcal{K}}$ classe K′ et K′ = K puisque $K' \cap K \neq \emptyset$.

Proposition 2. — *Soit* K *une $\overline{\mathcal{K}}$ classe de* S; $G = K^{(-1)}K = \{s : Ks \cap K \neq \emptyset\}$; $G' = KK^{(-1)}$; $\varphi(\varphi')$ *l'homomorphisme de* G(G′) *induit par la représentation de ce sous-demi-groupe par des translations à droite (à gauche) sur* K. *On a* $\varphi(G) = \varphi'(G') =$ *un groupe* Γ.

Démonstration. — On choisit un élément fixe $\underline{k}$ de K; si s et s' sont tels que $\underline{k}s = \underline{k}s' \in K$, on a $\varphi(s) = \varphi(s')$ car il existe $\bar{s}$ tel que $\underline{k}s\bar{s} = \underline{k}$, ce qui entraîne $\underline{k}s'\bar{s} = \underline{k}$, donc $ks\bar{s} = ks'\bar{s}$ pour tout $k \in K$ et enfin $ks = ks'$ pour tout $k \in K$. Donc : 1° $\varphi(G)$ et $\varphi'(G')$ sont des groupes. 2° Il existe une correspondance

biunivoque entre les $k \in K$, les $\alpha \in \varphi(G)$ et les $\alpha' \in \varphi'(G')$ définie par : $\varphi'(\alpha')k = k\varphi(\alpha)$. On peut identifier $\varphi(G)$ et $\varphi'(G')$ et l'on écrira indifféremment : $k = \underline{k}^{\alpha} = \overset{-1}{\varphi'}(\alpha)\underline{k} = \underline{k}\overset{-1}{\varphi}(\alpha)$ ou $\alpha = \tilde{\varphi}(k)$. On conviendra que $\tilde{\varphi}(x) = 0$ si $x \notin K$. Soit maintenant D, la $\mathcal{D}$ classe de K décomposée de la façon habituelle en ses $\overline{\mathcal{L}}$-, $\overline{\mathcal{R}}$- et $\overline{\mathcal{K}}$-classes : $D = \bigcup_{i \in I} L^i = \bigcup_{j \in J} R_j = \bigcup_{i \in I;\, j \in J} K^i_j$ avec $K^i_j = R_j \cap L^i$ et $K = K^1_1$. Par hypothèse, il existe des éléments $u^i, \overline{u}^i (i \in I)$, $v_j, \overline{v}_j (j \in J)$ satisfaisant les relations : $\underline{k}u^i \in L^i$; $\underline{k}u^i \overline{u}^i = \underline{k}$; $v_j k \in R_j$; $\overline{v}_j v_j \underline{k} = \underline{k}$. D'après la proposition 2, les applications $K \to v_j K u_i$ et $K^i_j \to v_j K^i_j u^i$ sont biunivoques et inverse l'une de l'autre.

Nous supposons désormais que D est de type élémentaire et nous considérons l'expression $d_i(s) = \underline{k}u^i s$. Ou bien $d_i(s) \notin R$ [et dans ce cas $d_i(st) \notin R$ pour tout $t \in S$], ou bien $d_i(s)$ appartient à une certaine $\overline{\mathcal{K}}$-classe $K^{i'}_j$. Comme $d_i(s) \overline{\mathcal{L}} \cap \mathcal{R} k$, $j = 1$ et $\underline{k}u^i s \overline{u}^{i'}$ est un certain élément k de K. Nous posons $m^{i'}_i(s) = \tilde{\varphi}(k)$ et $m^{i''}_i(s) = 0$ pour tout $i'' \neq i'$ $(i'' \in I)$. Nous désignerons par $M(s)$ la $I \times I$ matrice dont les éléments $m(s)$ viennent d'être définis et l'on conviendra que $0\Gamma = \Gamma 0 = 0$. On définirait de la même manière une $J \times J$ matrice $N(s)$ avec au plus un élément non nul par colonne : $n^j_{j'}(s) = \tilde{\varphi}(\overline{v}_{j'} s v_j)$ si $sv_j \in R_{j'}$ et $= 0$, autrement.

Proposition 3. — *La représentation $s \to M(s)$ est équivalente à la restriction à D de la représentation de S par des translations à droite.*

Démonstration. — Il suffit de montrer que $M(st) = M(s)M(t)$ identiquement. Or $m^{i'}_i(st) = 0$ si et si seulement $L^i st \cap D \neq \emptyset$, c'est-à-dire, ou bien si $L^i s \cap D \neq \emptyset$, ou bien si $L^i s = L^{i'''}$ et $L^{i'''} t \neq L^{i'}$. Dans le cas contraire on a

$$m^{i'}_i(st) = \tilde{\varphi}(\underline{k}u^i st\overline{u}^{i'}) = \tilde{\varphi}(\underline{k}u^i s\overline{u}^{i''} u^{i''} t\overline{u}^{i'}) = m^{i''}_i(s)\, m^{i'}_{i'''}(t).$$

Nous considérons maintenant la $I \times J$ matrice P d'éléments $p^j_i = \tilde{\varphi}(\underline{k}u^i v_j \underline{k})$.

Proposition 4. — *Pour tout $s \in S$ on a identiquement :*

$$M(s)P = PN(s) = Q(s).$$

Démonstration. — On pose $q^j_i(s) = \tilde{\varphi}(ku^i sv_j k) = \tilde{\varphi}(ku^i su^{i'} v_j \underline{k}) = \tilde{\varphi}(ku^i v_{j}, v_j, sv_j k)$ et l'on vérifie que la $I \times J$ matrice $Q(s)$ ainsi construite est bien la valeur commune de $M(s)P$ et de $PN(s)$.

Proposition 5. — *A des transformations par des matrices diagonales près, $M(s)$ est indépendante du choix des u^i, v_j et de $\underline{k} \in D$.*

Démonstration. — Supposons les u^i remplacés par les u'^i. On a $\underline{k}u'^i \overline{u} = \underline{k}^{\lambda_i}$ et $\underline{k}u^i \overline{u}'^i = \underline{k}^{\bar{\lambda}_i}$ avec $\lambda_i \bar{\lambda}_i = \varepsilon = \varepsilon^2$ puisque $\underline{k}u'^i \overline{u}'^i = \underline{k}$. Donc $m'^{i'}_i(s)\lambda_{i'} = \lambda_i m^{i'}_i(s)$. D'autre part, $M(s)$ ne change pas quand on remplace $\underline{k}$ par $\underline{k}' = wk \in K^1_j$. Enfin, $M(s)$ ne change pas non plus si l'on remplace simultanément $\underline{k}$ par $\underline{k}' = \underline{k}u^{i\star}$ et les u^i par les $u'^i = \overline{u}^{i\star} u^i$.

Remarque. — Si D n'est pas régulière au sens de ([3]), P est identiquement

nulle ainsi que les $M(s)$ et les $N(s)$ pour tout $s\in D$. Si D est régulière

$$M(s)=P\overline{M}(s) \quad \text{et} \quad N(s)=\overline{M}(s)P \quad \text{pour tout } s\in D,$$

$\overline{M}(s)$ étant la matrice ne contenant qu'un seul élément non nul définie par D. D. Miller et A. H. Clifford ([3]). Si D est la réunion des idéaux minimaux (à droite et à gauche) de S et si $u^i=e^i_1$; $v_j=e^1_j$; $\overline{u}^i=\overline{v}_j=e^1_1=\underline{k}$, on retrouve la représentation définie dans ([4]).

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) Modifiant légèrement les notations de J.A. Green([2]) et supposant que S contient une unité on pose : $a\mathcal{L}b \Leftrightarrow Sa\subset Sb$; $a\mathcal{R}b \Leftrightarrow aS\subset bS$; $\overline{\mathcal{L}}=\mathcal{L}\cap\overset{-1}{\mathcal{L}}$; $\overline{\mathcal{R}}=\mathcal{R}\cap\overset{-1}{\mathcal{R}}$; $\overline{\mathcal{D}}=\overline{\mathcal{L}}.\overline{\mathcal{R}}=\overline{\mathcal{R}}.\overline{\mathcal{L}}$; $\overline{\mathcal{K}}=\mathcal{L}\cap\overline{\mathcal{R}}$.

(1) P. Dubreil, *Algèbre*, Paris, p. 38.

(2) *Ann. Math.*, **54**, 1951, p. 163-172.

(3) *Trans. Am. Math. Soc.*, **82**, 1956, p. 270-280.

(4) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2907.

THÉORIE DES CORPS VALUÉS. — *Prolongement analytique dans les corps valués complets : uniformité des fonctions analytiques; l'analyticité des fonctions méromorphes.* Note (*) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Paul Montel.

Dans la présente Note, je démontre que les fonctions analytiques, fournies par le prolongement analytique dans les corps valués complets que j'ai défini antérieurement, sont toujours uniformes. Je termine la démonstration de la préservation de l'analyticité par les opérations rationnelles, et je prouve l'analyticité des fonctions méromorphes sur une couronne circulaire.

Dans ma Note précédente ([1]), j'ai montré que, si K est une extension valuée complète algébriquement close de k, tout élément analytique $f(x)$ de k peut être subordonné à un élément analytique $F(x)$ de K, qui peut être supposé régulier quand le corps résiduel de k est non dénombrable. Ainsi, une suite de $f_i(x)\in k(x)$, qui approxime une fonction $f(x)$ à valeurs dans k sur un domaine quasi connexe $D\subseteq k'$, approxime encore un prolongement de $f(x)$ à valeurs dans K sur un tel domaine $D^\star\subseteq K'$, ce qu'on exprime en disant qu'*un prolongement analytique en reste un quand on étend son corps de définition.* La question plus difficile et, pour le moment, ouverte est : K ne fournit-il pas de nouvelles possibilités de prolongement, soit parce qu'il pourrait exister des éléments analytiques de K, auxquels aucun élément analytique de k n'est subordonné, mais qui prennent, pour les $x\in k'$, les valeurs $\in k$, soit parce que certains couples d'éléments analytiques de k à supports disjoints peuvent être subordonnés aux couples de tels éléments de K à supports enchaînés, sans qu'on puisse le faire dans k ? De toute manière, ce qui précède permet d'éliminer comme suit, de la définition des éléments, fonctions et prolongement analy-

tiques, l'hypothèse que k est algébriquement clos. Soit que k est valué complet arbitraire. Une fonction $f(x)$, définie sur un ensemble $D \subseteq k'$, sera dite un *élément analytique de* k si, pour une extension valuée complète algébriquement close convenable K de k, il existe un élément analytique $F(x)$ de K [dont on dira qu'il *induit* $f(x)$] tel que D soit l'intersection de son support avec k' et que $f(x)$ soit sa restriction à D. On dira qu'un élément analytique $g(x)$ de k est un prolongement analytique de $f(x)$ si, $G(x)$ étant un élément analytique d'un corps algébriquement clos induisant $g(x)$, on peut subordonner $F(x)$ et $G(x)$ aux deux éléments analytiques $F^\star(x)$ et $G^\star(x)$ d'un même corps algébriquement clos $K^\star$, qui soient des prolongements analytiques l'un de l'autre dans $K^\star$. En vertu de ces définitions et de ce qui précède, tout prolongement analytique $f(x) \rightarrow g(x) \rightarrow \ldots \rightarrow p(x)$ des éléments analytiques de k peut toujours se faire ainsi : on choisit convenablement une extension valuée complète algébriquement close K de k à corps résiduel non dénombrable, on subordonne $f(x)$, $g(x)$, ..., $p(x)$ aux éléments analytiques réguliers convenables $F(x)$, $G(x)$, ..., $P(x)$ de K, on effectue le passage $F(x) \rightarrow G(x) \rightarrow \ldots \rightarrow P(x)$, qui est un prolongement analytique dans K, et l'on prend la restriction de $P(x)$ au support de $p(x)$. Ainsi, dans l'étude du prolongement analytique, on peut se borner, aux opérations triviales près, à la considération de seuls corps valués complets algébriquement clos et de seuls éléments analytiques réguliers.

THÉORÈME 1. — *Les fonctions analytiques que fournit le prolongement analytique considéré sont toujours uniformes.*

Démonstration. — Il s'agit de montrer que si $f(x) \rightarrow g(x) \rightarrow \ldots \rightarrow u(x)$ est un prolongement analytique tel que les supports de $f(x)$ et de $u(x)$ ne soient pas disjoints, $u(x)$ est un prolongement direct de $f(x)$, autrement dit $f(x)$ et $u(x)$ coïncident sur l'intersection de leurs supports. On peut supposer et l'on supposera que tous ces éléments analytiques sont réguliers. Si n est la longueur de la chaîne $f(x)$, $g(x)$, ..., $u(x)$, on supposera le théorème (qui est évident si $n = 2$) démontré pour les chaînes de longueur $< n$. Si la chaîne a deux termes non consécutifs, par exemple $l(x)$ et $p(x)$, à supports non disjoints, elle se décompose en deux chaînes $l(x)$, ..., $p(x)$ et $f(x)$, ..., $l(x)$, $p(x)$, ..., $u(x)$ de longueur $< n$. Dans la première chaîne, deux termes consécutifs quelconques sont, par hypothèse, des prolongements analytiques directs l'un de l'autre et, puisque sa longueur est $< n$, il en est de même pour $l(x)$ et $p(x)$. Mais, alors, la seconde chaîne a encore la même propriété et, comme elle est aussi de longueur $< n$, $f(x)$ et $p(x)$ sont des prolongements directs l'un de l'autre. Il suffit donc de prouver le théorème quand les termes non consécutifs de la chaîne ont toujours des supports disjoints. Montrons que cela entraîne $n \leq 3$. L'ensemble des supports G, H, ..., U des éléments $g(x)$, $h(x)$, ..., $u(x)$ de la chaîne autres que $f(x)$ est une chaîne de domaines quasi connexes réguliers, dont les extrémités G et U sont non disjoints avec le support F de $f(x)$, qui est, également, quasi connexe régulier. Mais alors, la

famille des $G \cap F$, $H \cap F$, ..., $U \cap F$ non vides est enchaînée. Sous l'hypothèse faite, tous ces ensembles, sauf $G \cap F$ et $U \cap F$ sont vides. Par suite, on a $(G \cap F) \cap (U \cap F) \neq \emptyset$ et $G \cap U \neq \emptyset$, ce qui entraîne que G et U se suivent ou coïncident, d'où $n \leq 3$. Si $n = 3$, $F \cap G \cap U = (G \cap F) \cap (U \cap F) \neq \emptyset$. Mais, alors, $f(x)$ et $u(x)$ coïncident avec $g(x)$, donc sont égales, sur le sous-ensemble ouvert $F \cap G \cap U$ de $F \cap U$, qui a, visiblement, des points limites dans $F \cap G$. Donc, en vertu de la loi d'unicité, $f(x) = u(x)$ partout sur $F \cap U$.

THÉORÈME 2. — *Si $f(x)$ et $g(x)$ sont analytiques sur un $E \subseteq k'$, et si $\tilde{E}$ est l'ensemble des $x \in E$, où $g(x) \neq 0$, $f(x) \pm g(x)$ et $f(x)\, g(x)$ sont analytiques sur E et $f(x)/g(x)$ l'est sur $\tilde{E}$.*

Démonstration. — L'hypothèse signifie qu'il existe une famille $\mathfrak{F}$ d'éléments analytiques $\varphi(x)$ telle que, en notant D_φ le support de φ : *a.* pour tout $\varphi(x) \in \mathfrak{F}$, $f(x) = \varphi(x)$ sur $D_\varphi \cap E$; *b.* les D_φ forment une famille (forcément enchaînée) Φ, dont la réunion contient E, et qu'il existe une famille $\mathfrak{G}$ d'éléments analytiques $\gamma(x)$, jouant le même rôle envers $g(x)$ [le support de $\gamma(x)$ sera noté D_γ et la famille des D_γ sera notée Γ]. Si $g(x)$ n'est pas identiquement nulle, et si $\tilde{D}_\gamma$ désigne l'ensemble des $x \in D_\gamma$, où $\gamma(x) \neq 0$, la famille $\tilde{\Gamma}$ des $\tilde{D}_\gamma$ est enchaînée. En effet, si $D_{\gamma'} \cap D_{\gamma''} \neq \emptyset$ (γ', $\gamma'' \in \mathfrak{G}$), $D_{\gamma'} \cap D_{\gamma''}$ est quasi connexe, donc ouvert, tandis que l'ensemble des $x \in D_{\gamma'} \cap D_{\gamma''}$, où $\gamma'(x) = 0$, n'a aucun point limite dans $D_{\gamma'} \cap D_{\gamma''}$, car, s'il en avait un, $\gamma'(x)$ aurait été identiquement nul en vertu de la loi d'unicité, et, pour la même raison, tous ses prolongements analytiques $\gamma(x)$ et $g(x)$ l'auraient été. Donc, cet ensemble n'épuise pas $D_{\gamma'} \cap D_{\gamma''}$ et l'on a $\tilde{D}_{\gamma'} \cap \tilde{D}_{\gamma''} \neq \emptyset$. Comme Γ est enchaînée, $\tilde{\Gamma}$ l'est aussi, et l'on a $\bigcup \tilde{\Gamma} \supseteq \tilde{E}$. Par suite, les familles $\mathrm{Int}(\Phi, \Gamma)$ et $\mathrm{Int}(\Phi, \tilde{\Gamma})$ des $D_\varphi \cap D_\gamma$ et des $D_\varphi \cap \tilde{D}_\gamma$ non vides sont aussi enchaînées, et leur réunion contient respectivement E et $\tilde{E}$. On a déjà prouvé ([1]) que, pour tout $D_\varphi \cap D_\gamma \neq \emptyset$, $\varphi(x) \pm \gamma(x)$ et $\varphi(x)\, \gamma(x)$ sont analytiques sur $D_\varphi \cap D_\gamma$ et que, pour tout $D_\varphi \cap \tilde{D}_\gamma \neq \emptyset$, $\varphi(x)/\gamma(x)$ l'est sur $D_\varphi \cap \tilde{D}_\gamma$. Comme tous les $\varphi(x) \in \mathfrak{F}$ se prolongent mutuellement et comme il en est de même pour les $\gamma(x) \in \mathfrak{G}$, il en est aussi de même pour les $\varphi(x) + \gamma(x)$ avec $D_\varphi \cap D_\gamma$ non vide, car $\mathrm{Int}(\Phi, \Gamma)$ est enchaînée. Ainsi, ces dernières fonctions forment la restriction à $\bigcup \mathrm{Int}(\Phi, \Gamma) \supseteq E$ d'une fonction analytique, qui coïncide avec $f(x) + g(x)$ sur E, et cette dernière fonction est, ainsi, analytique sur E. Le raisonnement est analogue pour prouver l'analyticité des $f(x) - g(x)$, $f(x)\, g(x)$ et $f(x)/g(x)$, mais, en remplaçant $\mathrm{Int}(\Phi, \Gamma)$ par $\mathrm{Int}(\Phi, \tilde{\Gamma})$.

CONSÉQUENCE. — *Toute fonction rationnelle de fonctions analytiques sur un $E \subseteq k'$ est analytique sur l'ensemble $\tilde{E}$ des $x \in E$, n'annulant pas son dénominateur.*

THÉORÈME 3. — *Toute fonction méromorphe sur une couronne circulaire C est analytique sur l'ensemble $\tilde{C}$ des points de C, où elle est définie.*

Démonstration. — Soient $f(x) = \sum_n a_n x^n$ une série de Laurent et $C : r < |x| \leq R$

(où r, R sont des nombres semi-réels d'espèces — ou o tels que $0 \leq r < R \leq +\infty$) sa couronne de convergence. Si r_1, r_2 sont deux nombres réels tels que $r < r_1 \leq r_2 \leq R$, la série converge uniformément dans la couronne $C_{r_1, r_2} : r_1 \leq |x| \leq r_2$. Ainsi, $f(x)$ est, sur C_{r_1, r_2}, la limite uniforme de la suite de fonctions rationnelles $f_i(x) = \sum_{n=-i}^{i} a_n x^n$, dont les seuls pôles éventuels o (si $r \geq 0$) et si ∞ ($R \leq +\infty^-$) sont bien en dehors de C. Par suite, la restriction de $f(x)$ à C_{r_1, r_2} est un élément analytique. Comme la famille des C_{r_1, r_2} est enchaînée et a C comme sa réunion, $f(x)$ est analytique sur C. Pour passer de ce cas à celui, où C est une couronne d'un centre $a \neq 0$, il suffit de faire la transformation linéaire $x \to x + a$, qui préserve l'analyticité.

Considérons maintenant une fonction $f(x)$ méromorphe sur une couronne circulaire C. Alors, il existe des couples de séries de Laurent $(g(x), h(x))$ convergeant sur C et telles que $f(x) = g(x)/h(x)$ sur l'ensemble $\tilde{C}_h$ des $x \in C$ où $h(x) \neq 0$; et l'ensemble $\tilde{C}$ des points où $f(x)$ est définie, est la réunion des $\tilde{C}_h$ pour tous les choix possibles des $g(x)$, $h(x)$. Or, puisque $g(x)$ et $h(x)$ sont analytiques sur C, $f(x) = g(x)/h(x)$ l'est. en vertu du théorème 2, sur $\tilde{C}_h$; or, la famille des $\tilde{C}_h$ est enchaînée et les restrictions de $f(x)$ aux $\tilde{C}_k$ non-disjoints se prolongent. Par suite, $f(x)$ est analytique sur $\tilde{C}$.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1599.

ALGÈBRE. — *Algèbres de Boole et calcul des propositions.*

Note (*) de M. **Louis Nolin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Démonstration purement algébrique du *théorème de complétude* du *calcul des propositions* classiques. L'auteur met en évidence le substrat algébrique des démonstrations connues.

1. Soit $\mathfrak{A} = \langle \{0, 1\}, \wedge, \vee, ' \rangle$ l'algèbre de Boole à deux éléments dont l'élément maximum est 1; $\mathfrak{A}$ est une algèbre de l'espèce $\mathfrak{S}$ (1) dont l'algèbre des mots, engendrée par $p_1, p_2, \ldots$, est $\mathfrak{A}_\infty = \langle A_\infty, \wedge, \vee, ' \rangle$; on désignera par A_n (n entier > 0) le sous-ensemble de A_∞ engendré par les mots $p_1, \ldots, p_n$.

Soit B le plus petit sous-ensemble de A_∞ contenant

$$(a \vee a)' \vee a, \qquad a' \vee (a \vee b), \qquad (a \vee b)' \vee (b \vee a),$$
$$(a' \vee b)' \vee ((c \vee a)' \vee (c \vee b)), \qquad (a' \vee b') \vee (a \wedge b), \qquad (a' \vee b')' \vee (a \wedge b)'$$

pour tous $a, b, c \in A_\infty$, et tel que $b \in B$ si a et $a' \vee b \in B$.

Soit C l'ensemble de tous les éléments a de A tels que $v(a)=1$ pour toute application homomorphe v de $\mathfrak{A}_\infty$ dans $\mathfrak{A}$.

Les paires ordonnées $\langle A_\infty, B\rangle$, $\langle A_\infty, C\rangle$ sont des *systèmes formels;* le premier de ces systèmes est le *calcul des propositions* (classique). Le problème de la *complétude* [2] de ce calcul est celui de l'identité de $\langle A_\infty, B\rangle$ et de $\langle A_\infty, C\rangle$, c'est-à-dire de B et de C.

2. 1° Soit a un élément de A_∞; on montre facilement [3] que $a\in B$ si et seulement si tout endomorphisme de $\mathfrak{A}_\infty$ applique a dans B.

2° Soit E la relation définie sur A_∞, telle que

$$aEb \text{ si et seulement si } a'\vee b\in B \text{ et } b'\vee a\in B;$$

E est une relation d'équivalence régulière et pour tout endomorphisme v de $\mathfrak{A}_\infty$, aEb entraîne $v(a)\,E\,v(b)$; en vertu de 2 (1°), cette relation préserve B et pour tout élément a de B on a $aE(p'_1\vee p_1)$.

Si D est l'ensemble des éléments a de A_∞ tels que $a'\in B$ et si $A_0=B\bigcup D$, $\mathfrak{A}_0=\langle A_0, \wedge, \vee, '\rangle$ est une sous-algèbre de $\mathfrak{A}_\infty$; pour tout entier ≥ 0 n, soit $\mathfrak{A}_n=\langle A_n, \wedge, \vee, '\rangle$ la sous-algèbre de $\mathfrak{A}_\infty$ engendrée par $p_1, \ldots, p_n$.

3° Pour tout N, entier ≥ 0 ou ∞, soit $\mathfrak{A}_{N/E}=\langle A_{N/E}, \cap, \cup, '\rangle$ l'algèbre quotient de $\mathfrak{A}_N$ par E; si $N_1\leq N_2$, $\mathfrak{A}_{N_1/E}$ est une sous-algèbre de $\mathfrak{A}_{N_2/E}$; $\mathfrak{A}_{0/E}=\langle\{D, B\}, \cap, \cup, '\rangle$ est isomorphe à $\mathfrak{A}$.

Soit $a\in A_n$ (n entier >0); en vertu de 2 (1°) et de 2 (2°), $a\in B$ si et seulement si toute application homomorphe de $\mathfrak{A}_\infty$ dans $\mathfrak{A}_{n/E}$ applique a sur B.

4° Pour tous a, b, $c\in A_\infty$, soient $f(a, b, c)=(a\wedge c')\vee(b\wedge c)$ et $F([a], [b], [c])=[f(a, b, c)]$; si c est un élément fixe, l'application $\langle[a], [b]\rangle\rightarrow F([a], [b], [c])$ est un homomorphisme de $(\mathfrak{A}_{\infty/E})^2$ dans $\mathfrak{A}_{\infty/E}$; si a, $b\in A_{n-1}$ $(n>0)$, l'application $\langle[a], [b]\rangle\rightarrow F([a], [b], [p_n])$ est un isomorphisme de $(\mathfrak{A}_{n-1/E})^2$ sur $\mathfrak{A}_{n/E}$ qui conserve B (et D).

5° En vertu de 2 (4°) et des propriétés bien connues des algèbres de Boole, $\mathfrak{A}_{N/E}$ (N entier >0 ou ∞) est une algèbre de Boole libre à N générateurs.

En vertu de 2 (3°), B est donc identique à C [4].

3. Appelons *n-atome* tout élément c de A_n (n entier >0) de la forme $c_1\wedge c_2\wedge\ldots\wedge c_n$ avec $c_i=p_i$ ou $c_i=p'_i$, *n-idéal engendré par* c l'ensemble des éléments a de A_n tels que $c'\vee a\in B$; soient U la réunion de tous les n-idéaux engendré par $p_1\wedge\ldots\wedge p_n$ $(n=1, 2, \ldots)$ et E′ la relation, définie sur A_∞, telle que $aE'b$ si et seulement si

$$\text{ou bien}\quad a, b\in U, \qquad \text{ou bien}\quad a, b\notin U.$$

On tire aisément de 2 (4°) les corollaires suivants.

1° Tout élément a de A_n (n entier >0) est équivalent, au sens de 2 (2°), à un élément (et un seul) de la forme

$$(a_1\wedge b_1)\vee\ldots\vee(a_i\wedge b_i)\vee\ldots\vee(a_{2^n}\wedge b_{2^n}),$$

où a_i, b_i parcourent respectivement $\{p'_1 \vee p_1, p'_1 \wedge p_1\}$ et l'ensemble des n-atomes ; $a \in B$ si et seulement si $a_i = p'_1 \vee p_1$ pour tout i.

2° $B \cap A_n$ est l'intersection de tous les n-idéaux.

3° E′ est une relation d'équivalence régulière et l'algèbre $\mathfrak{A}_{\infty/E'}$ est isomorphe à $\mathfrak{A}$; B est une partie de son élément maximum.

4° Soit $a \in A_n$ (n entier > 0) tel que $a \in [f(a_1, a_2, p_n)]$, et $a_1, a_2 \in A_{n-1}$; alors $a \in B$ si et seulement si

$$[f(a_1, a_2, p'_1 \vee p_1)] = [f(a_1, a_2, p'_1 \wedge p_1)] = B.$$

4. Il suffit de remarquer que le corollaire 3(1°) est valable également dans les algèbres de Boole libres à n générateurs pour obtenir une démonstration de la complétude du même type que la démonstration donnée par D. Hilbert et W. Ackermann (5).

Si l'on remarque qu'il y a correspondance biunivoque entre les n-idéaux et les applications homomorphes de $\mathfrak{A}_{n/E}$ dans $\mathfrak{A}$, le corollaire 3 (2°) permet d'obtenir la démonstration de L. Kalmár (6).

En rapprochant 2 (1°) et le corollaire 3 (3°), on obtient la démonstration de Łoś (7).

La démonstration de Quine, enfin, est fondée, pour l'essentiel, sur le corollaire 3 (4°) et sur 2 (2°) (8).

Toutes les autres démonstrations directes de la complétude du calcul des propositions que nous connaissions sont de simples variantes des démonstrations précédentes.

5. Une manière détournée de démontrer la complétude du calcul des propositions — différente, semble-t-il, des méthodes précédentes — consisterait à établir tout d'abord que ce système est *saturé* (9). On pourrait alors raisonner comme suit.

Soit G un sous-ensemble de C tel que, pour tout endomorphisme v de $\mathfrak{A}_\infty$, on ait $v(G) \subset G$; si G_1 est le plus petit sous-ensemble de A_∞ tel que $G \subset G_1$ et $b \in G_1$ lorsque a, $a' \vee b \in G_1$, alors $G_1 \subset C$. En particulier, on a $B \subset C$.

Supposons $B \neq C$; soit $a \in C - B$ et soit G le plus petit sous-ensemble de A_∞ contenant B et toutes les images $v(a)$ pour tout endomorphisme v de $\mathfrak{A}_\infty$. Alors $G_1 \subset C$, autrement dit, $\langle A_\infty, B \rangle$ n'est pas saturé. Ainsi $B = C$; $\langle A_\infty, B \rangle$ est complet.

Comme la saturation du calcul des propositions se déduit facilement de sa complétude (10), les deux propriétés sont équivalentes pour ce système.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1862.

(2) Chez certains auteurs, ce terme est ambigu ; en plus du sens que nous lui donnons ici, il a aussi celui de *saturation*. *Voir* par exemple HILBERT et ACKERMANN, *Grundzüge der theoretischen Logik*, 3e éd. Berlin, 1949, p. 35.

(3) On trouvera les éléments nécessaires à cette démonstration et à celles des énoncés qui suivent dans l'Ouvrage cité de Hilbert et Ackermann.

(4) Il en résulte que 2 (4°) est valable pour les algèbres de Boole libres. Plus généralement, si x, y sont des éléments quelconques, z un élément fixe d'une algèbre de Boole $\mathcal{B}$, l'application $\langle x, y \rangle \to f(x, y, z)$ est un homomorphisme de $\mathcal{B}^2$ dans $\mathcal{B}$. Ce résultat est susceptible d'un certain nombre d'applications.

(5) *Loc. cit.*, p. 35, 31, 10, 12. En réalité, les auteurs utilisent des résultats duaux. Cette démonstration est due à E. L. Post, *Amer. J. Math.*, 43, 1921, p. 163-185.

(6) *Acta Sc. Math. Szeged*, 7, 1935, p. 222-243.

(7) J. Łoś, *Colloquium mathematicum*, 2, 1951, p. 236-240. *Voir* aussi la démonstration suggérée par Rasiowa et Sikorski, *Fund. Math.*, 37, 1950, p. 193-200.

(8) W. V. Quine, *J. symb. Logic.*, 3, 1938, p. 37-40. L'idée de la démonstration est de M. Wajsberg, *Wiadomości Matematyczne*, 43, 1937, p. 131-138).

(9) *Voir* note (2). On trouve de telles démonstrations dans les articles de J. Lukasiewicz, *Comptes rendus des séances*, *Société Sc. et L.*, Varsovie. Cl III, 24, 1931, p. 153-183; H. Hermes et H. Scholz, *Ein neuer Vollständigkeitsbeweis für... Axiomensystem des Aussagenkalküls*, Leipzig, 1937, p. 40.

(10) *Cf.* E. L. Post, *loc. cit.*, p. 172-173.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Du comportement de la moyenne d'un échantillon.*

Note (*) de M. **Jean-René Barra**, présentée par M. Georges Darmois.

Soit (X_i) un échantillon d'une variable aléatoire et $S_n = (1/n)\Sigma X_i$ sa moyenne. On connaît les conditions nécessaires et suffisantes pour la convergence stochastique de S_n vers un nombre certain, mais le comportement de S_n peut être précisé par les deux théorèmes suivants :

Théorème I. — S_n *ne peut converger en probabilité que vers un nombre certain.*

Théorème II. — *La condition nécessaire et suffisante pour que la loi de* S_n *tende vers une loi limite est que* $\varphi(t)$ *admette à l'origine une dérivée à droite (ou à gauche); la loi limite est alors une loi de Cauchy.*

$\varphi(t)$ désigne la fonction caractéristique de X. Si $\varphi(t)$ a une dérivée à droite $-a+ib$, du fait que $\varphi(t)$ est caractéristique il découle que a est positif et que $\varphi(t)$ admet une dérivée à gauche $a+ib$. Sous ces hypothèses, M. Girault a démontré que S_n tend en loi vers $X_0 = b + aV$, où V suit une loi de Cauchy réduite. La réciproque constate simplement le fait que si $n\psi(t/n)$ tend uniformément pour $|t| < T$, quand $n \to \infty$ vers $f(t)$, continue, $\psi(t)$ est dérivable à droite à l'origine.

Pour établir le théorème I, nous montrerons que si S_n tend en loi vers $X_0 (a \neq 0)$, il existe une suite infinie d'entiers n_p telle que la variable aléatoire $Y_p = S_{n_{p+1}} - S_{n_p}$ tende en loi vers une variable aléatoire non certainement nulle. Ici intervient la corrélation entre les S_n : si ces variables sont indépendantes la proposition est immédiate, et nous considérerons seulement le cas usuel où l'on conserve les résultats des épreuves antérieures.

Prenons $n_p = k^p$, k entier > 1, on a

$$Y_p = \frac{1}{n_p}\left(1 - \frac{1}{k}\right)\sum_{1}^{n_p} X_i - \frac{1}{kn_p}\sum_{n_{p-1}}^{n_{p-1}} X_i$$

et Y_p tend en loi vers $-2a[1-(1/k)]V$, où V suit une loi de Cauchy réduite. Le critère de Slutsky établit donc le théorème I par l'absurde.

Le théorème II pose le problème de l'existence à l'origine d'une dérivée à droite pour $\varphi(t)$, et l'on a pour cette existence les conditions suffisantes suivantes :

Théorème III. — *Si* $x[1-F(x)+F(-x)] \to a$, *lorsque* $x \to \infty$, $R(\varphi(t))$ *admet à l'origine une dérivée à droite égale à* $-(\pi a/2)$.

On peut noter encore ici la liaison entre le comportement de

$$G(x) = 1 - F(x) + F(-x)$$

à l'infini et celui de $R(\varphi(t))$ à l'origine. Plus précisément la démonstration de (III) s'appuie sur l'inégalité :

Si $x[1-F(x)]$ et $xF(-x)$ sont bornés par M, quel que soit x, on a

$$\left|\frac{1-R(\varphi(t))}{t} - \int_{0}^{A}\frac{\sin u}{t}G\left(\frac{u}{t}\right)du\right| < \varepsilon \qquad \text{si} \quad A > \frac{16M}{\varepsilon} \qquad \text{et si } d < \frac{\varepsilon}{4M}.$$

Mais réciproquement, si l'on suppose que $R(\varphi(t))$, possède, à l'origine, une dérivée à droite, d, on aboutit simplement à la formule

$$x[1 - F(x) - F(-x)] = -\frac{2}{\pi}d + \frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty}\cos tx\, d\left[\frac{1-R(\varphi(t))}{t}\right].$$

Si donc, en plus de la dérivabilité de $R(\varphi(t))$ à l'origine, on suppose que cette dernière intégrale tende vers zéro, avec $1/x$, on en déduit que $[xG(x) \to -(2/\pi)d]$, si x tend vers ∞. Il semble qu'il y ait là effectivement une hypothèse supplémentaire, d'ailleurs relative au comportement de $R(\varphi(t))$ à l'infini.

D'une façon analogue on établira :

Théorème IV. — *Si* $x[1-F(x)-F(-x)] \to 0$, *quand* $x \to \infty$, $x[1-F(x)]$ *et* $xF(-x)$ *étant bornés, l'existence de la dérivée à l'origine de* $J(\varphi(t))$ *est équivalente à celle de* $\lim_{x\to\infty}\int_{-x}^{x} t\,dF(t)$.

De plus on établit encore la formule

$$x[1-F(x)-F(-x)] = -\frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty}\sin tx\, d\left[\frac{J(\varphi(t))}{t}\right]$$

et donc si l'intégrale du second membre tend vers zéro avec $1/x$,

$$x[1-F(x)-F(-x)] \to 0.$$

Les propositions (III) et (IV) montrent encore le lien entre le comportement

de la moyenne de l'échantillon et celui de ses extrêmes M_n et m_n; en effet si $x[1-F(x)] \to a$, et si $xF(-x) \to b$, quand $x \to \infty$, M_n/n et m_n/n convergent en loi.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(Calcul des Probabilités, Institut Henri Poincaré, Paris.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Un critère de stabilité sous forme d'une équation intégrale.* Note de M. **Igor Gumowski**, présentée par M. Eugène Darmois.

Considérons une équation différentielle linéaire à coefficients constants avec second membre

$$\text{(1)} \qquad L(D)\,y(t) = f(t) = \begin{cases} f_1(t) & \text{pour } t < 0, \\ f_2(t) & \text{pour } t > 0, \end{cases}$$

où $L(D)$ est un opérateur de degré n, fini ou infini, en $D = d/dt$. Notons d'abord que si $f(t)$ est une fonction usuelle, et si une solution particulière de (1) existe, la forme de cette solution particulière est indépendante de $f_2(t)$ pour $t < 0$. En d'autres mots, si (1) décrit un circuit électrique, la réponse transitoire pour $t < 0$ ne possède aucune relation, causale ou autre, avec le signal appliqué à $t \geq 0$.

Si $f_1(t) \neq 0$, il est évident que quelles que soient les conditions aux limites associées à (1), la solution de (1) ne peut pas s'annuler identiquement pour $t < 0$. Cependant si $f_1(t) = 0$, il ne s'ensuit pas nécessairement que toutes les solutions particulières de (1) s'annulent identiquement pour $t < 0$, mais certains $L(D)$ peuvent admettre cette propriété. Lorsque ceci est le cas on dit que l'opérateur $L(D)$ décrit un circuit réalisable au sens de Wallman. L'opérateur $L(D)$ satisfait alors formellement l'équation de Fredholm

$$\text{(2)} \qquad \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t} L^{-1}(j\omega)\, d\omega = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0, \\ g(t) & \text{pour } t > 0. \end{cases}$$

Mais la réalisabilité au sens de Wallman constitue une généralisation de la réalisabilité au sens de Bode [1], ou plutôt une définition de la stabilité [2]. Bode a formulé sa notion de réalisabilité surtout comme un artifice permettant d'économiser l'effort de pensée dans les problèmes de synthèse, raisonnant comme suit :

Si le circuit que l'on veut réaliser est instable, son régime permanent, i. e. l'intégrale particulière de (1), ne peut pas être établie expérimentalement par les méthodes habituelles d'où l'économie de pensée en appelant irréalisables ces circuits.

Examinons maintenant si le critère de réalisabilité au sens de Wallman, exprimé sous la forme (2), ne peut pas être interprété de la même façon. Si oui, l'équation (2) constituerait un critère de stabilité plus général que les

critères habituels (Bode, Nyquist, etc.). En effet, lorsqu'on considère l'intégrale dans un sens généralisé, la classe des L(D) auxquels (2) s'applique est très grande et elle contient comme cas particuliers les opérateurs L(D) traitables par les méthodes usuelles ([1]).

Le critère de réalisabilité au sens de Wallman peut être interprété comme un critère de stabilité; en effet, si l'équation (1) décrit un circuit instable, au moins une solution particulière de (1) aura tendance à augmenter indéfiniment. Mais en appliquant la transformation de Fourier à l'équation (1) on choisit de toutes les solutions possibles une solution particulière $y(t)$ telle que les intégrales

$$\int_{+\infty}^{+\infty} D^k y(t)\,dt \qquad (k=0, 1, 2, \ldots)$$

existent. Par conséquent on cherche précisément une solution particulière, définie pour $-\infty < t < +\infty$, qui n'augmente pas indéfiniment pour $t > 0$, ce qui est impossible à moins que la tendance de $y(t)$ de s'éloigner du régime forcé par $f_2(t)$ soit contrariée par un signal convenable. Évidemment ce signal doit être présent avant que $f_2(t)$ soit appliqué. Or nous avons vu que pour $t < 0$, $y(t)$ est indépendant de $f_2(t)$. Donc, si $f_1(t) = 0$, le signal nécessaire pour empêcher $y(t)$ de s'éloigner du régime forcé doit être auto-engendré par le circuit, ce qui est une autre manière de dire que le circuit est instable. Par conséquent on peut établir la stabilité d'un circuit soit en s'assurant que sa réponse transitoire n'augmente pas indéfiniment pour $t > 0$, soit en s'assurant que le circuit n'admet pas de signal auto-engendré pour $t < 0$.

Il semble que le point de vue de l'autogénération est plus avantageux que le point de vue usuel, parce que dans ce cas L(D) n'a pas besoin d'être connu sauf sur l'axe $D = j\omega$. En d'autres mots, la connaissance de la réponse en fréquences du circuit $H(\omega) = L^{-1}(j\omega)$ est suffisante pour déterminer sa stabilité. Cette réponse en fréquences $H(\omega)$ n'a pas besoin d'être une fonction analytique; elle peut même être connue sous forme graphique ou numérique seulement.

Exemples :

(I) $$H(\omega) = \Pi(-j)^n e^{-j\omega} J_n(\omega).$$

où $J_n(\omega)$ est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre n. La stabilité du circuit décrit par cette fonction de transfert ne peut pas s'établir par la méthode usuelle parce que la seule singularité de $H(\omega)$ se trouve à l'infini. Cependant en substituant dans (2) on obtient

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega t} H(\omega)\,d\omega = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0, \\ \sqrt{1-(t-1)^2}\cos n[\operatorname{arc}\cos(t-1)] & \text{pour } 0 < t < 2, \\ 0 & \text{pour } t > 2, \end{cases}$$

ce qui montre que le circuit est stable.

(II) $$L(D) = \sqrt{1 + D^2}.$$

L'opérateur étant d'ordre infini, la méthode usuelle n'est pas directement applicable. Substituant dans (2) on obtient

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{j\omega t}}{\sqrt{1-\omega^2}}\,d\omega = 2\,J_0(t).$$

Comme l'intégrale précédente définit une fonction de t paire, le circuit est instable. Mais $L(j\omega)$ a la même forme que l'impédance image d'un filtre passe-bas classique. Or, il est bien connu que l'impédance image de ce filtre peut être approchée par une fonction rationnelle en $j\omega$ d'un ordre aussi élevé que l'on veut, et que le circuit associé à cette fonction rationnelle est stable. Cet exemple montre que si $H(\omega)$ décrit un circuit instable, et l'on a

$$H(\omega) = \lim_{n \to \infty} H_n(\omega),$$

$H_n(\omega)$ peut décrire un circuit stable

(III) $$H(\omega) = 1 \quad \text{pour} \quad |\omega| < 1 \qquad \text{et} \qquad 0 \quad \text{pour} \quad |\omega| > 1.$$

La stabilité du filtre idéal, défini par la fonction de transfert précédente, ne peut pas s'établir par la méthode usuelle parce que $H(\omega)$ est une fonction non analytique. Mais d'après (2) on voit immédiatement que ce filtre idéal est instable. Cependant un filtre ayant une fonction de transfert très voisine n'est pas nécessairement instable. Sans discuter la réalisabilité ou la stabilité, Golay a décrit une méthode de construction de ce filtre approché ([3])

(IV) $$L(D) = \left(D + \sqrt{1 + D^2}\right)^{2n} \qquad (n, \text{ un entier positif}).$$

La méthode usuelle n'est pas applicable à ce cas parce que l'ordre de l'équation différentielle est infini. Appliquant (2) on obtient

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t}\left[j\omega - \sqrt{1 + (j\omega)^2}\right]^{2n} d\omega = 4n\,\frac{J_{2n}(t)}{t}.$$

Comme $J_{2n}(t)$ est une fonction paire de t, le circuit est instable. $|H(\omega)|^2$ étant sommable dans $-\infty < \omega < +\infty$, cette conclusion peut se vérifier au moyen du théorème de Paley-Wiener sur les fonctions non quasi analytiques ([4]), ([1]). En effet,

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\log|H(\omega)|}{1+\omega^2}\,d\omega = 4n\int_{1}^{\infty}\frac{\log\left(\omega - \sqrt{\omega^2 - 1}\right)}{1+\omega^2}\,d\omega$$

diverge, et la réponse transitoire du circuit ne s'annule pas identiquement pour $t < 0$.

(1) I. Gumowski, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 317.

(2) *Network analysis and feedback amplifier design*, D. Van Nostrand Co., New-York, 1945.

(3) *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 34, 1946, p. 138 P-144 P.

(4) *Am. Math. Soc. Colloq. Pub.*, 19, 1934.

(*Université Laval, Québec.*)

RELATIVITÉ. — *Sur un cas particulier de la solution de* $g_{\underset{+}{\mu}\nu;\rho} = 0$.

Note de M. S. **Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose de montrer que la méthode de Mme M.-A. Tonnelat pour la résolution de $g_{\underset{+}{\mu}\nu;\rho} = 0$ demeure valable dans le cas où $\varphi = 0$ et $\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\underline{\nu}} = 0$.

On sait qu'en théorie d'Einstein-Schrödinger, le tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$ et la connexion affine $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ sont reliés entre eux par la relation :

$$(1) \qquad g_{\underset{+}{\mu}\nu;\rho} = \partial_\rho g_{\mu\nu} - g_{\sigma\nu}\Delta^{\sigma}_{\mu\rho} - g_{\mu\sigma}\Delta^{\sigma}_{\rho\nu} = 0,$$

les notations utilisées dans cette Note étant celles de M.-A. Tonnelat (1), (2), (3).

1. La solution générale de (1) a été obtenue algébriquement, les calculs ayant été simplifiés grâce à une relation remarquable qui existe entre A_ρ, $A_{\bar\rho}$, $A_{\bar\rho}$, $A_{\bar{\bar\rho}}$ et $A_{\bar{\bar{\bar\rho}}}$.

$$(2) \qquad A_{\bar{\bar{\bar\rho}}} = \frac{2}{\gamma}\varphi^{\mu\delta}\gamma_{\rho\mu}A_{\delta} - \frac{1}{\gamma}(g - \gamma - \varphi)A_{\bar\rho},$$

$$(3) \qquad A_{\bar{\bar\rho}} = -\frac{2}{\gamma}A_{\rho} - \frac{1}{\gamma}(g - \gamma - \varphi)A_{\bar\rho}.$$

Les conditions d'existence de cette solution, définies sous la forme :

$$g \neq 0 \quad \text{et} \quad \left(2 - \frac{g}{\gamma} + \frac{6\varphi}{\gamma}\right)^2 - \frac{4\varphi}{\gamma}\left(3 - \frac{\varphi}{\gamma} + \frac{\varphi}{\gamma}\right)^2 \neq 0,$$

s'explicitent encore (4) :

$$(4) \quad \begin{cases} \text{(i)} \quad g \neq 0 & \text{si} \quad \varphi \neq 0 \quad \text{et} \quad \gamma < 0, \\ \text{(ii)} \quad g \neq 0 \quad \text{et} \quad \dfrac{g}{\gamma} \neq \dfrac{2}{1-4k}\left[1 - 3k - 2k^2 \pm (5k - 1)\sqrt{k}\right] & \\ \text{si} \qquad \varphi \neq 0 \quad \text{et} \quad \gamma > 0, \quad \left(k = \dfrac{\varphi}{\gamma}\right), & \\ \text{(iii)} \quad g \neq 0 \quad \text{et} \quad g \neq 2\gamma & \text{si} \quad \varphi = 0. \end{cases}$$

2. V. Hlavatý ([?]) a ultérieurement étudié (1) en utilisant des formes réduites pour le tenseur $g_{\mu\nu}$. Dans le cas où $\gamma < 0$, les conditions d'existence de sa solution sont les mêmes que celles de la solution de M.-A. Tonnelat. Mais il distingue trois sous-cas suivant que les $g_{\mu\nu}$ appartiennent à l'une des trois

classes suivantes :

$$(a)\qquad \varphi \neq 0 \quad \text{et} \quad D = \frac{1}{4}(\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}})^2 - \frac{\varphi}{\gamma} \neq 0,$$

$$(b)\qquad \varphi = 0 \quad \text{et} \quad D = \frac{1}{4}(\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}})^2 \neq 0,$$

$$(c)\qquad \varphi = 0 \quad \text{et} \quad D = \frac{1}{4}(\varphi_{\mu\nu}\varphi^{\underline{\mu}\,\underline{\nu}})^2 = 0.$$

V. Hlavatý trouve qu'il faudrait ajouter une condition supplémentaire pour que les solutions obtenues dans les deux premières classes correspondent à celle obtenue dans la classe (c).

3. Répondant à une Note antérieure ([4]), M. Hlavatý nous a signalé :

(i) que le cas $\gamma > 0$ n'a pas été considéré par lui, parce que dépourvu d'intérêt physique; que ce cas n'a pas été complètement traité par M.-A. Tonnelat puisque dans (4.ii) la valeur $k = 1/4$ est singulière.

(ii) que la méthode de M.-A. Tonnelat ne semble pas être applicable pour des $g_{\mu\nu}$ appartenant à la classe (c).

(i′) Nous constatons que le cas $k = 1/4$ bien que singulier pour les racines du trinome défini dans [4] ne supprime pas l'existence de la solution de (1). Les conditions d'existence s'écrivent alors

$$g \neq 0 \quad \text{et} \quad \frac{g}{\gamma} \neq \frac{27}{8}.$$

(ii′) Il est vrai que si $g_{\mu\nu}$ appartient à la classe (c), les intermédiaires de calcul (2) et (3) sont identiquement nuls. Mais les conditions d'existence de la solution demeurent satisfaites. Par suite on a la solution donnée par

$$(5)\qquad \left\{ \begin{aligned} &\Delta^{\rho}_{\mu\nu} = \left\{ \begin{matrix} \rho \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} + u^{\rho}_{\mu\nu} + \Delta^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}, \\ &\text{où} \\ &\left\{ \begin{matrix} \rho \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2}\gamma^{\rho\sigma}(\partial_\mu\gamma_{\nu\sigma} + \partial_\nu\gamma_{\mu\sigma} - \partial_\sigma\gamma_{\mu\nu}), \\ &u^{\rho}_{\mu\nu} = \gamma^{\rho\lambda}\left(\Delta^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\lambda}}\varphi_{\sigma\nu} + \Delta^{\sigma}_{\underset{\vee}{\nu\lambda}}\varphi_{\sigma\mu}\right), \\ &\Delta^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} - R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho}, \\ &R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = -\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} + \nabla_\rho\varphi_{\mu\nu} + \frac{1}{8\sqrt{-\gamma}}\overset{*}{\varphi}_{\mu\nu}\varepsilon^{\sigma\tau\lambda\pi}\varphi_{\lambda\pi}\varphi_{\sigma\tau\rho} \\ &\qquad + \gamma^{\sigma\lambda}\varphi_{\lambda\rho}[\varphi_{\mu\nu}(f_\sigma - f_{\overline{\overline{\sigma}}}) + \varphi_{\sigma\mu}(f_\nu - f_{\overline{\overline{\nu}}}) + \varphi_{\nu\sigma}(f_\mu - f_{\overline{\overline{\mu}}})], \end{aligned} \right.$$

avec

$$\varphi = 0 \quad \text{et} \quad \varphi_{\mu\nu}\varphi^{\nu\mu} = 0.$$

Pour nous assurer que la solution (5) n'implique pas de condition supplémentaire par rapport à la solution générale, comme dans le cas de la solution de V. Hlavatý, nous avons procédé à la vérification de certaines expressions

générales dans lesquelles nous avons substitué la solution (5). Nous avons en particulier vérifié que :

$$R_{\mu\nu\rho} = \Delta_{\mu\nu\rho} + \bar{\bar{\Delta}}_{\mu\nu\rho} \quad (^6).$$

En résumé, nous constatons que la méthode de M.-A. Tonnelat s'applique tout aussi bien au cas où $\underset{\cdot}{\varphi} = 0$ et $\varphi_{\mu\nu}\underset{\cdot}{\varphi}^{\underline{\mu}\underline{\nu}} = 0$, à condition bien entendu, de prendre les précautions mises en évidence par M.-A. Tonnelat dans le cas où $\underset{\cdot}{\varphi} = 0$.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 182; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81.
(2) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 21.
(3) *La théorie du champ unifié*, Gauthier-Villars, Paris, 1955.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 168.
(5) *J. Rat. Mech. Anal.*, 2, 1953, p. 1; 5, 1956, p. 419.
(6) Signalons une erreur typographique dans l'expression de $\bar{\bar{\Delta}}_{\mu\nu\rho}$, telle qu'elle figure dans (2) et (3). Celle-ci s'écrit en effet :

$$\Delta_{\mu\nu\rho} = \left(1 - \frac{g}{\gamma} - \frac{\underset{\cdot}{\varphi}}{\gamma}\right)\Delta_{\mu\nu\rho} + \sqrt{\varphi}\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}(\varphi^{\lambda\sigma}A_\lambda - \gamma^{\lambda\alpha}\underset{\cdot}{\gamma}^{\sigma\beta}\varphi_{\alpha\beta}B_\lambda) + \frac{\sqrt{\varphi}}{2}\varepsilon_{\mu\nu\rho\lambda}\gamma^{\pi\alpha}\underset{\cdot}{\gamma}^{\lambda\beta}\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\sigma\tau}\Delta_{\pi\sigma\tau}$$

le terme en B_λ devant être affecté du signe (—) et non du signe (+).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Comparaison détaillée des champs tensoriels aux champs de spin maximum entier en ce qui concerne leur composition.* Note (*) de M. **Tzou Kuo-Hsien**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une analyse basée sur le théorème de Clebsch-Gordan a montré qu'à l'égard des états de spin, un champ tensoriel de rang n a une même composition que le champ de spin maximum n entier de la théorie de fusion (1). En ajoutant certaines précisions dans l'application de ce théorème, on peut procéder à une comparaison détaillée en ce qui concerne aussi le rang, la parité et le signe d'énergie de champs composants.

1. Au sein d'un champ tensoriel, les champs composants irréductibles se distinguent par leur rang (r), le signe d'énergie (+ ou —) et par leur spin (s). Nous désignons donc par $D_s^{(\pm)}(r)$ leur représentation irréductible. La représentation d'un champ vectoriel sans condition supplémentaire doit être alors (1)

$$\mathcal{D}_1 = D_1^{(+)}(1) + D_0^{(-)}(0). \tag{1}$$

Pour un champ tensoriel de rang 2, considéré comme produit de deux vecteurs, la représentation sera évidemment

$$\mathcal{D}_2 = \mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_1 = [D_1^{(+)}(1) + D_0^{(-)}(0)] \times [D_1^{(+)}(1) + D_0^{(-)}(0)]. \tag{2}$$

La décomposition complète des états de spin d'un champ tensoriel s'effectue en général par trois procédés, à savoir, (i) décomposition à l'aide de la diver-

gence nulle, (ii) décomposition à l'égard de la symétrie du tenseur, et (iii) celle à l'aide de la trace nulle. Dans le cas du rang 2, le premier procédé de décomposition correspond au développement de (2) en

$$(3)\quad \mathcal{D}_2 = D_1^{(+)}(1)\times D_1^{(+)}(1) + D_1^{(+)}(1)\times D_0^{(-)}(0) + D_0^{(-)}(0)\times D_1^{(+)}(1) + D_0^{(-)}(0)\times D_0^{(-)}(0),$$

étant donné que par définition l'opération produit ($\times$) obéit à la loi distributive. Dans les deux autres procédés, il s'agit de réduire chaque produit simple de (3) à des représentations irréductibles. Pour développer le produit $D_s^{(+)}(r)\times D_{s'}^{(-)}(r')$ par exemple, les signes $\pm$ obéissent aux règles algébriques usuelles et la composition des spins s et s' est régie par le théorème de Clebsch-Gordan. Pour la composition des rangs r et r' dans l'opération $\times$, il n'y a pas de règles générales simples. On doit examiner chaque cas en particulier. Ainsi, nous avons par exemple

$$(4)\quad \begin{aligned} D_1^{(+)}(1)\times D_1^{(+)}(1) &= D_2^{(+)}(1+1) + D_1^{(+)}(1+1) + D_0^{(+)}(1+1-2) \\ &= D_2^{(+)}(2) + D_1^{(+)}(2) + D_0^{(+)}(0). \end{aligned}$$

Dans (4), la dernière composante résulte de la séparation de trace dont le rang est égal au rang total moins 2. Les trois autres terme de (3) sont très simples :

$$(5)\quad D_1^{(+)}(1)\times D_0^{(-)}(0) = D_1^{(-)}(1),\qquad D_0^{(-)}(0)\times D_1^{(+)}(1) = D_1^{(-)}(1),\qquad D_0^{(-)}(0)\times D_0^{(-)}(0) = D_0^{(+)}(0).$$

Finalement, la décomposition de $\mathcal{D}_2$ en représentations irréductibles s'exprime par

$$(6)\quad \mathcal{D}_2 = D_2^{(+)}(2) + D_1^{(+)}(2) + 2\,D_1^{(-)}(1) + 2\,D_0^{(+)}(0).$$

Parmi les trois composantes de spin total 1, $D_1^{(+)}(2)$ représente un champ d'énergie + (positive) mais de rang 2 (tenseur antisymétrique) tandis que les autres sont deux champs vectoriels (de rang 1) d'énergie — (négative). Les deux composantes de spin 0 sont des champs pareils : champs scalaires d'énergie +. Cette méthode d'analyse peut être appliquée aussi aux champs tensoriels de rang supérieur à 2.

2. On peut appliquer cette analyse détaillée également aux champs de spin maximum entier de M. L. de Broglie. Pour simplifier le langage ultérieurement, nous définissons un « tenseur » comme une grandeur géométrique caractérisée non seulement par un « rang » mais encore par une « parité ». Le scalaire est maintenant un tenseur de rang 0 et de parité + (plus), tandis que le pseudoscalaire est considéré comme un tenseur également de rang 0 mais de parité — (moins). Donc, en général, un tenseur de rang n et de parité + est simplement le tenseur de rang n habituel, mais un tenseur de rang n de parité — est une grandeur géométrique qui se transforme comme le produit d'un tenseur de rang n habituel par un pseudoscalaire. Cela étant, les champs composants tensoriels irréductibles d'un champ de spin maximum entier peuvent être représentés également par $D_s^{(\pm)}(r)$, à la seule différence que les signes $\pm$ ne

sont plus les signes d'énergie mais représentent maintenant les deux parités. Ces champs composants ont tous en fait une énergie positive. Après cette nouvelle interprétation des signes $\pm$, la représentation du champ de spin maximum 1 est donnée également par (1) et celle du champ de spin maximum 2 par (6). Ainsi, au sein de celui-ci, la composante de spin total 2 est un champ de rang 2 et de parité + (tenseur symétrique), l'une des trois composantes de spin total 1 est un champ également de rang 2 et de parité + (tenseur antisymétrique) mais les deux autres sont des champs de rang 1 mais de parité — (pseudovecteurs). Les composantes de spin 0 sont deux champs pareils, champs de rang 0 et de parité + (scalaires).

3. Dans la théorie de fusion, la décomposition des états de spin d'un champ de spin maximum entier s'effectue également avec les trois procédés mentionnés plus haut. De plus, les procédés (ii) et (iii) sont exactement les mêmes que ceux pour les champs tensoriels. Seul le procédé (i) est différent pour les deux cas, et la différence réside justement dans l'interprétation des signes $\pm$ que nous avons précisée plus haut. Par conséquent, en appliquant aux cas généraux la méthode d'analyse détaillée basée sur le théorème de Clebsch-Gordan, nous pouvons procéder à une comparaison détaillée du champ tensoriel de rang n (appelé Champ A ci-après) avec le champ de spin maximum n entier (Champ B) en ce qui concerne le spin, le rang, la parité et le signe d'énergie des champs composants. On en tire les conclusions suivantes :

1° Toutes les composantes irréductibles du champ A sont des champs tensoriels de parité +, mais leur énergie est soit + soit —. Au sein du champ B, au contraire, tous les champs composants ont une énergie +, mais leur parité est soit + soit —.

2° Le nombre total des champs composants irréductibles ainsi que le nombre de ceux d'un même spin sont les mêmes dans les deux cas. Au sein du champ B, les composantes d'un même spin sont en général différentes à la fois par leur rang et par leur parité. Dans le cas du champ A, elles diffèrent d'une part également par le rang mais d'autre part par le signe d'énergie.

3° Tout comme à l'égard des états de spin, le champ A a une même composition que B en ce qui concerne également le rang (sous la nouvelle définition du tenseur) des champs composants.

4° Les champs composants d'énergie + de A sont identiques (un à un) aux champs composants de parité + de B (à l'égard du spin, du rang, de la parité et du signe d'énergie). A chaque champ composant de parité — de B, correspond (un à un) un champ composant du même spin et du même rang mais de parité + et d'énergie — au sein du champ A.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1886.

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos de la convection thermique sur les fils aux très faibles nombres de Reynolds.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le phénomène de la perte de chaleur par un fil chauffé disposé perpendiculairement à un courant fluide se présente de façon très différente suivant qu'on est aux vitesses aérodynamiques courantes ou aux très faibles vitesses. Dans ce dernier cas il n'y a pas à proprement parler de couches-limites, ni dynamique ni thermique, le phénomène est diffus, entendant par là que la chute totale de température s'effectue sur des distances représentant un nombre considérable de fois le diamètre du fil. Il résulte de ce caractère diffus que le champ des températures dans le fluide ne diffère pas essentiellement de ce qu'il serait en fluide parfaitement immobile, correspondant à un écoulement de chaleur par conduction pure.

Dans un écoulement à faible vitesse on est donc conduit à admettre que le gradient de température est la somme du vecteur de conduction pure et d'un vecteur correctif introduisant l'influence de l'écoulement. Ce caractère additif se retrouve sur les pertes de chaleur si bien qu'on peut écrire le coefficient de convection totale sous la forme d'une somme

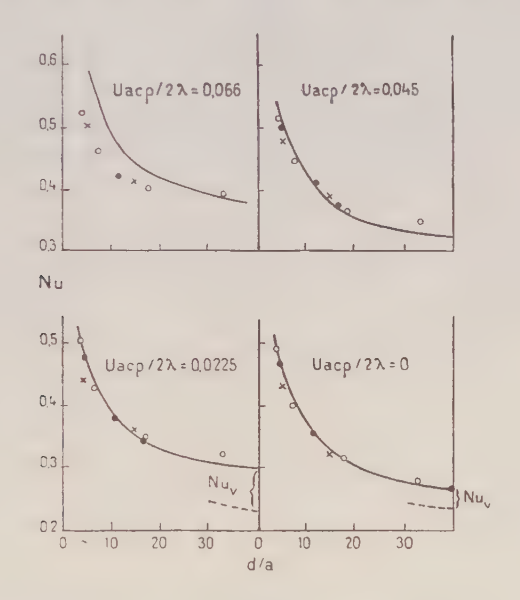
$$\alpha = \alpha_c + \alpha_v, \tag{1}$$

α_c étant le coefficient de conduction *calculable d'après la forme géométrique du dispositif*, et α_v résultant de la vitesse du fluide.

L'égalité ci-dessus pourrait évidemment être écrite aussi lorsque l'écoulement donne lieu à une couche limite, mais le terme α_c ne correspond plus à une réalité physique, la distribution des températures n'ayant plus rien de commun avec ce qu'elle est en conduction pure du fait que la chute totale de température doit s'effectuer dans une couche mince devant le diamètre du fil et que par ailleurs l'intervention du sillage crée une dissymétrie considérable entre amont et aval.

Dans nos expériences (¹) nous avons effectivement mis en évidence ces deux aspects du phénomène : à des nombres de Reynolds supérieurs à 40 nous avons obtenu avec précision la loi classique d'accroissement du coefficient de convection (total) suivant la puissance 0,5 de la vitesse, le coefficient $\alpha_v = \alpha - \alpha_c$ (α_c calculé) ne suit aucune loi simple et ne présente pas d'intérêt. A des nombres de Reynolds inférieurs à 10 l'hypothèse de la superposition des termes de conduction et de convection nous a permis au contraire de coordonner parfaitement nos résultats expérimentaux (compte tenu d'un effet de convection naturelle sur lequel nous n'insisterons pas).

Nous nous proposons dans cette Note de discuter des effets que peuvent produire en anémométrie à fil chaud ces phénomènes de convection diffuse. On sait que les corrections proposées par Piercy et Richardson pour les mesures faites au voisinage immédiat des parois ont été très discutées ([2]), ces auteurs avaient cependant montré qu'un fil fin chauffé à température fixe et se déplaçant à vitesse constante parallèlement à une paroi métallique froide perd environ deux fois plus de chaleur lorsque sa distance à la paroi passe de 30 fois à 5 fois son diamètre. Reprenant des expériences analogues ([3]) ils ont récemment remis en évidence le phénomène, opérant avec des fils fins (de 13 à 38 μ) et à de faibles vitesses (5 à 60 cm/s).



Les nombres de Reynolds sont inférieurs à 1,5, si bien que leurs mesures correspondent au domaine des écoulements visqueux.

Désignons par a le rayon du fil, d sa distance à la paroi métallique, λ la conductivité thermique de l'air. Exprimant la relation (1) en nombre de Nusselt relatif au rayon du fil ($\mathrm{Nu} = \alpha a/\lambda$), nous écrirons :

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_c + \mathrm{Nu}_v, \tag{2}$$

avec

$$\mathrm{Nu}_c = \left[\mathrm{L}n\left(\frac{d}{a} + \sqrt{\frac{d^2}{a^2} - 1}\right)\right]^{-1}. \tag{3}$$

L'expression (3) du nombre de Nusselt de conduction est classique pour un fil de longueur infinie tendu parallèlement à une paroi plane.

Pour une vitesse donnée du fil, Nu_v ne dépend pas de d/a, la courbe expérimentale donnant Nu en fonction de d/a doit donc se déduire de la

courbe calculée donnant Nu_c par une translation qui mesure Nu_c. Sur la figure nous avons tracé en trait plein, pour quatre vitesses différentes la courbe Nu_c à laquelle nous avons donné une translation convenable pour l'amener sur les points expérimentaux (en fait le paramètre employé n'est pas la vitesse, mais l'expression sans dimension $Uac\rho/2\lambda$). La superposition est très bonne pour les trois premières valeurs du paramètre de vitesse, un décrochage se produit ensuite (bien que le nombre de Reynolds reste faible).

Ces résultats permettent quelques remarques sur l'emploi du fil chaud dans la détermination des vitesses d'un fluide au voisinage immédiat d'une paroi. Dans les conditions usuelles d'emploi, les nombres de Reynolds étant inférieurs à 10, on se trouve dans le cas d'une perte de chaleur diffuse et la paroi réagit à des distances relativement grandes ainsi que l'indique la figure. Pour éviter des corrections difficiles il semble qu'on doive se tenir dans la région où les courbes sont presque horizontales ce qui limite la distance d'exploration à 20 diamètres. On est même conduit à la conclusion paradoxale que, dans certains cas, il serait préférable d'utiliser des fils plus gros pour obtenir un écoulement à couche-limite et, par conséquent, insensible à l'effet refroidissant de la paroi, car la couche-limite thermique possède alors une épaisseur faible devant la distance à la paroi.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) J. Gosse, *Thèse*, Poitiers, 1955.

(2) Piercy et Richardson, *Rep. et Mem. Arc*, n° 1224, 1924.

(3) Piercy, Richardson et Winny, *Proc. Phys. Soc.*, 69, n° 4398, 1956, p. 731.

ACOUSTIQUE TÉLÉPHONIQUE. — *Contribution à l'étude du problème de l'oreille artificielle. Le nouveau modèle d'oreille artificielle du Centre National d'Études des Télécommunications.* Note (*) de M. Pierre Chavasse, présentée par M. Camille Gutton.

1. *Forme géométrique.* — Nous avons antérieurement décrit (1) un premier modèle d'oreille artificielle destiné à la mesure des écouteurs téléphoniques, ou d'audiomètres, dans des conditions équivalentes à celles de leur fonctionnement normal. Il était précisé que la pression acoustique p, créée par un écouteur aux bornes duquel est appliquée une tension constante, de fréquence continûment variable entre 100 et 10^4 Hz et mesurée dans son plan de base, au centre de la circonférence de contact de ce plan avec le pavillon de l'oreille, était conventionnellement considérée comme caractérisant la pression excitatrice de la sensation sonore sur un tympan fictif extra-auriculaire. Elle devait donc être pratiquement la même

quand le récepteur était pressé respectivement contre une oreille naturelle moyenne et contre l'oreille artificielle. Cette égalité était constatée à l'aide d'un très petit microphone sonde. Il restait à transposer la pression p sur le diaphragme d'un microphone jouant effectivement le rôle de l'élément sensible ou de tympan extra-auriculaire et qui est, en fait, un microphone à condensateur, à courbe de réponse uniforme dans le domaine des

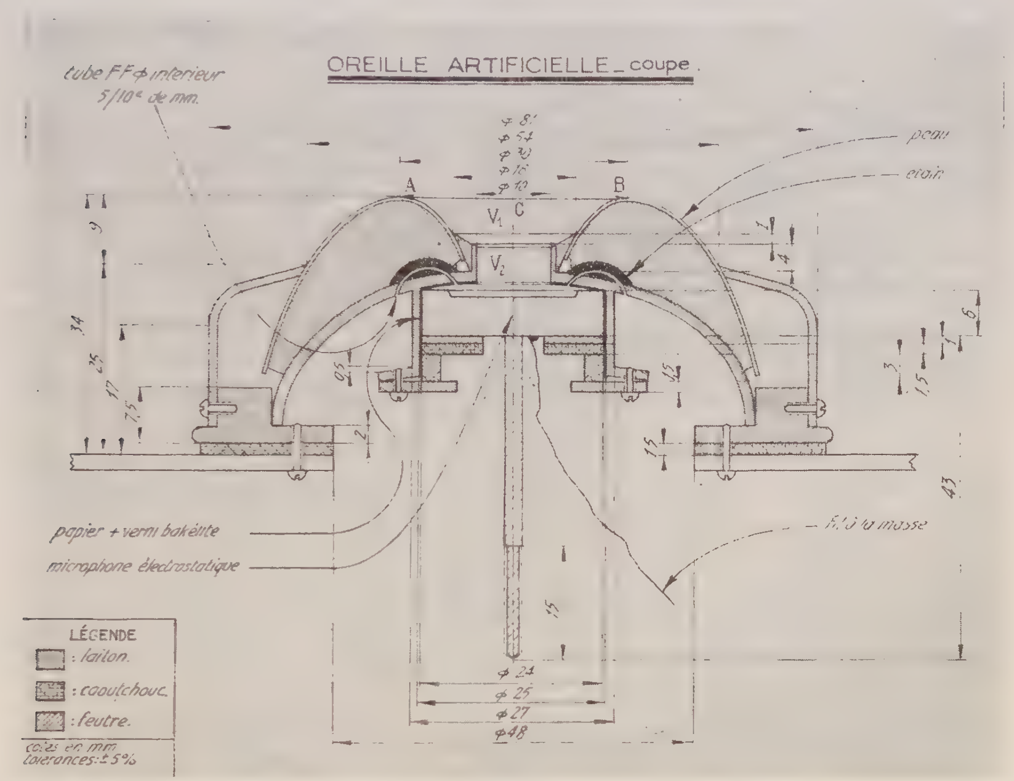


Fig. 1 *a*.

fréquences acoustiques. C'est ce que nous avons fait avec M. R. Fromentin au Centre National d'Études des Télécommunications en réalisant le nouveau modèle d'oreille dont la coupe, le plan coté ainsi que la nature des matériaux employés sont donnés par les figures 1 A et 1 B. On y voit également les fuites acoustiques FF qui ont pour but de donner à l'oreille la caractéristique d'impédance désirée.

L'écart entre les pressions p_s dans le plan de base (AB) (point C) du pavillon de l'oreille et p_t sur un microphone tympan dans la nouvelle oreille est ≤ 1 dB, c'est-à-dire, reste compris dans les limites de dispersion des mesures décrites dans la précédente Note. Pour ces écouteurs de type téléphonique leur pavillon vient reposer sur le bourrelet de feutre tassé qui joue le rôle de pavillon de l'oreille artificielle. Cette oreille, en service

depuis plusieurs années, a donné de très bons résultats. On notera que la cavité a un volume de 2,3 cm³ dont 1,3 pour la partie V_1 et 1,2 pour la partie V_2 (les fuites acoustiques consistent en deux conduits FF longs de 10 mm et d'un diamètre de 0,5). Elle a permis également l'étude des écouteurs pour appareils de correction auditive. Ceux d'entre eux qui

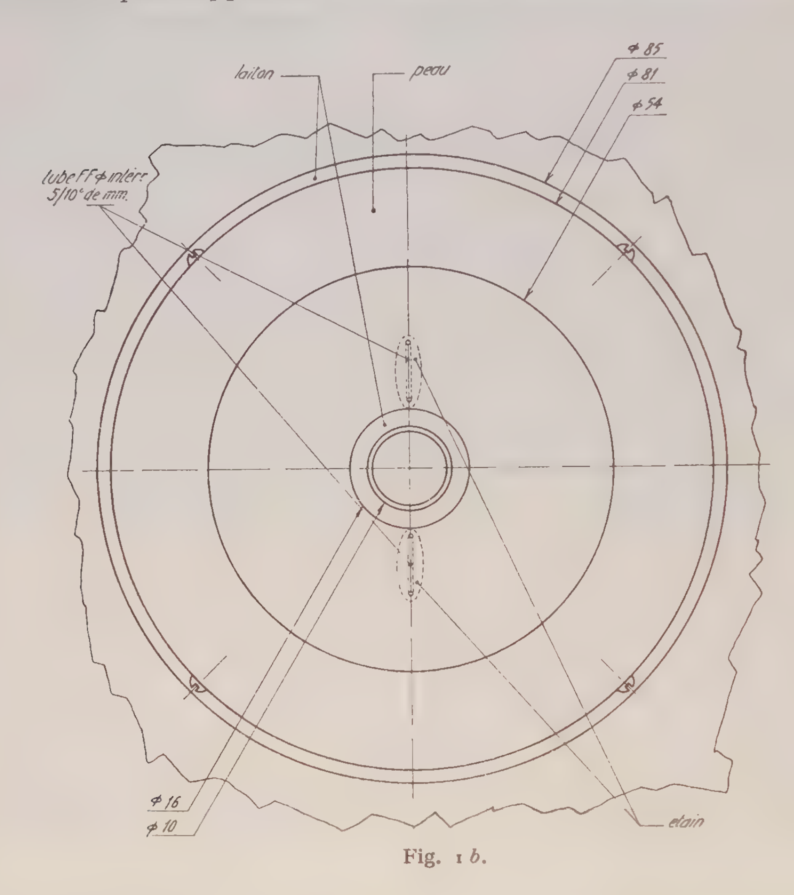


Fig. 1 *b*.

sont munis d'embouts pour insertion dans le conduit auriculaire, reposent sur l'extrémité du conduit de l'oreille artificielle qui a un diamètre de 10 mm et peuvent, comme dans l'oreille réelle, pénétrer légèrement dans ce conduit « auditif ».

2. *Sensibilité. Loi de détection.* — La loi de détection déterminant la sensibilité neuroélectrique qui a donné les meilleurs résultats, par comparaison avec ceux de l'appréciation de l'oreille naturelle moyenne pour une intensité de 60 à 70 phones (qui est celle des sons normalement reçus au cours d'une conversation téléphonique) est une loi de « redressement linéaire », de préférence des deux alternances des courants engendrés par le microphone tympan, combinée avec un système à constante de temps voisine de 0,2 s, quand le courant redressé est lui-même mesuré par un

appareil à sensibilité logarithmique. L'appareil utilisé à cet effet doit sa loi de déviation à la forme spéciale donnée à l'entrefer; sa constante de temps propre est combinée avec celle du système détecteur. La concordance des résultats obtenus subjectivement d'abord, en écoutant les sons venus de divers récepteurs appliqués sur l'oreille artificielle à la sortie du microphone tympan au moyen d'un écouteur étalon ou directement appliqués sur l'oreille par plusieurs opérateurs, avait permis de constater l'identité à moins de 1 dB près du fonctionnement acoustique de l'oreille artificielle et de l'oreille naturelle.

D'autre part, la comparaison des lectures faites sur le volumètre spécial, placé à la sortie du microphone tympan et ayant les caractéristiques de détection indiquées ci-dessus a permis de contrôler la qualité obtenue pour les mesures téléphonométriques.

Le volumètre a été appliqué avec le même succès à la comparaison des équivalents relatifs des microphones. L'écart des résultats subjectifs et objectifs est dans tous les cas inférieur à ceux des comparaisons subjectives effectuées par diverses équipes et inférieur à 1 dB par rapport à ceux d'une équipe type.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1390.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la résistivité des alliages* Al-Cu. Note (*) de MM. **Sylvain Janssen** et **Ordan Pečijare**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que certains alliages de Cu et Al possèdent dans quelques intervalles de température des coefficients de température $\alpha = (1/\rho_0)(d\rho/dT)$ (C. T.) négatifs.

Pour préciser ces intervalles nous avons étudié des alliages de Cu et Al ayant des compositions comprises entre 13,9 et 16,4% Al.

Les courbes de la figure 1 expriment la variation de ρ en fonction de la température centigrade t.

Les courbes I, II et III se rapportent aux alliages de composition 13,9; 14,5 et 14,9% Al; un maximum de ρ à 780° est suivi d'un minimum variable avec la composition.

D'autre part ρ reprend la valeur de $\rho_{780°}$ pour les températures indiquées dans la dernière colonne.

% Al.	Max.	Min.	t où $\rho = \rho_{780°}$.
13,9	780°	810°	830°
14,5	780	874	940
14,9	780	896	950

On sait qu'à 780° a lieu la transformation :

$$\beta + \gamma_2 \rightleftharpoons \beta + \gamma_1.$$

D'autre part, la disposition du domaine mixte $\beta + \gamma_1$ est telle que la quantité de γ_1 diminue au profit de β quand la température augmente.

Dans l'intervalle où le C. T. est négatif et où $\rho < \rho_{780°}$ on a alors $\gamma_1 \rightarrow \beta$.

Enfin ρ reprend la valeur $\rho_{780°}$ pour des températures qui correspondent approximativement à la disparition totale de γ_1.

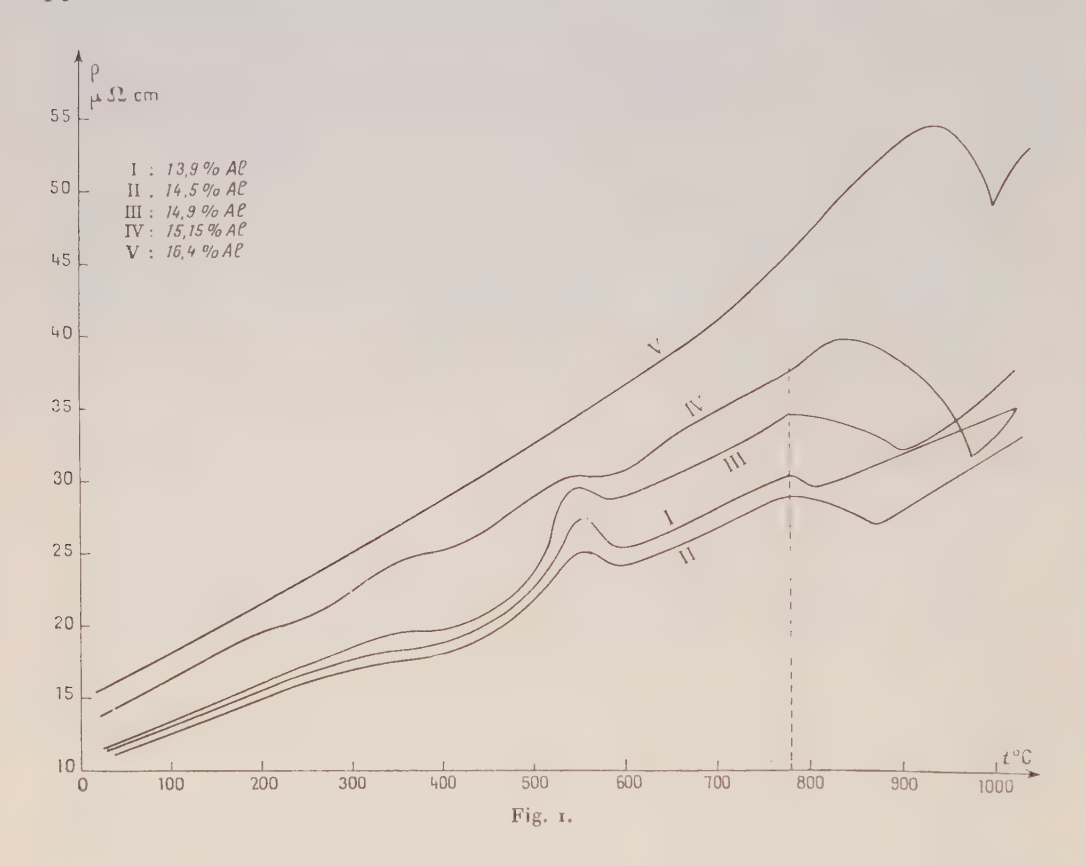


Fig. 1.

On sait qu'à la phase β correspond la formule Cu_3Al et à γ_1 la formule Cu_9Al_4; on doit donc avoir pendant l'échauffement :

$$Cu_9Al_4 \rightarrow 3Cu_3Al + \underline{Al}.$$

Cet Al d'abord engagé dans la combinaison Cu_9Al_4 est libéré; il s'ionise alors en libérant un ou plusieurs électrons.

Même les théories les plus modernes indiquent que la résistivité est inversement proportionnelle au nombre d'électrons libres par centimètre cube.

On sait que la résistivité normale augmente toujours avec t. Cette augmentation peut être compensée ou même surcompensée par l'augmentation du nombre n d'électrons libres.

Pendant la transformation $\gamma_1 \rightarrow \beta$, n augmente et agit plus ou moins sur la valeur de ρ.

S'il y a surcompensation le C. T. devient négatif. Nous devons admettre qu'au-delà du minimum de ρ, l'augmentation de n est plus faible parce que la quantité de γ_1 elle-même est déjà faible; ρ augmente alors à nouveau. C'est pourquoi le minimum de ρ, qui correspond à une compensation exacte, a lieu avant la disparition totale de γ_1.

La courbe IV est relative à un alliage 15,15 % Al-84,85 % Cu.

On y observe à 780° une augmentation de la pente de $\rho = f(t)$ et un maximum de ρ à 850°, puis une chute de ρ bien plus importante (de 40,3 à 32 μΩ cm), suivie d'une remontée à partir de 970°.

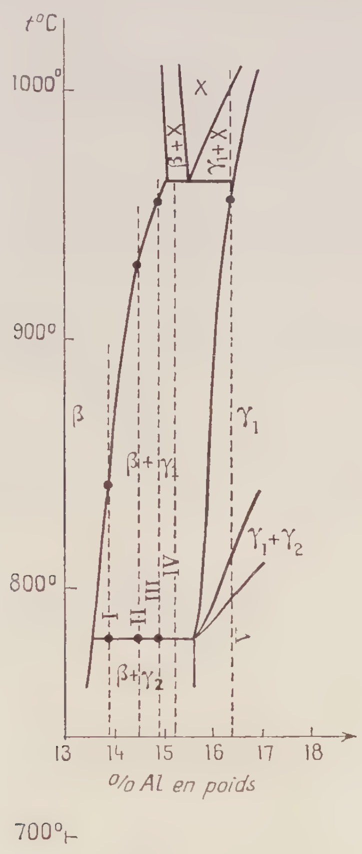


Fig. 2.

Sur le diagramme Cu-Al (*fig.* 2), la verticale correspondant à 15,15 % Al montre que la quantité de γ_1 reste environ constante au début quand la température monte à partir de 780° — ce qui correspond à l'augmentation normale de ρ — et que cette quantité commence à diminuer au profit de β à une température plus élevée seulement.

A partir de 800° le C. T. décroît. Il devient négatif à partir de 850°. La décroissance de ρ continue jusqu'à disparition de γ_1.

La courbe V est celle d'un alliage 16,4 % Al-83,6 % Cu. Ici on observe un max. de ρ à 950° suivie d'une chute jusqu'à 1 000°. Ensuite, ρ remonte. Le diagramme montre que l'on a à 950° le début de la transformation $\gamma_1 \rightarrow \beta$, puis la transformation $\gamma_1 \rightarrow X$. A 1 000° γ_1 a totalement disparu.

La disparition de γ_1 entraîne un C. T. négatif. L'étude d'autres alliages confirme ces résultats.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) Mme G. Darmois et S. Janssen, *Comptes rendus*, 243, 1956, 1496.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Réalisation et étude d'un analyseur spectral à grande sélectivité, dans le domaine des basses fréquences.* Note (*) de MM. **Michel Savelli** et **Jean-Claude Solera**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie les caractéristiques d'un analyseur spectral à haute sélectivité, dans le domaine des basses fréquences, en vue de son emploi pour des mesures de bruit.

Nous indiquons ici un certain nombre de résultats relatifs à un analyseur spectral très sélectif dans le domaine des basses fréquences réalisé pour des mesures de bruit de fond.

1. *Principe.* — L'appareil réalisé permet une fine analyse spectrale dans une bande de fréquence limitée. Il utilise un changement de fréquence par battement avec une fréquence ν suivi d'un filtrage très sélectif près de la fréquence zéro.

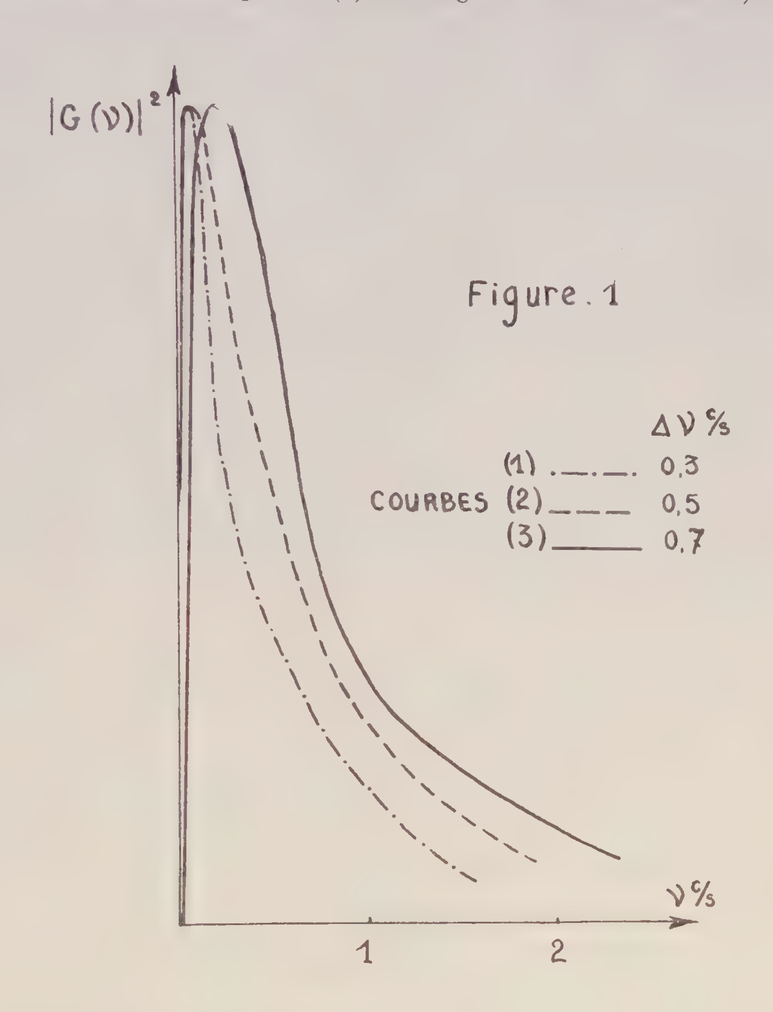
Ce principe est connu; c'est sur les particularités du montage, les méthodes utilisées pour l'étudier et les résultats obtenus que nous insistons ici.

Le signal $s(t)$ à analyser est découpé par une tension en créneaux $F(t)$ prenant alternativement l'une des valeurs 0 ou V_0 sur des intervalles successifs $\Delta t = 1/2\nu$. La tension $s(t)\,F(t)$ ainsi élaborée est filtrée dans un circuit très sélectif $\mathcal{A}_1$ (résistances-capacités) de gain $G(\nu)$ ne laissant passer qu'une bande, très étroite $\Delta\nu$ près de $\nu = 0$.

La tension filtrée est appliquée à un thermocouple, suivi d'un amplificateur $\mathcal{A}_2$ à courant continu [gain $K(\nu)$] dont la sélectivité est assurée par un circuit résistance-capacité à grande constante de temps $\tau\,[\tau\Delta\nu \gg 1]$.

La tension $X(t)$ à la sortie de $\mathcal{A}_2$, dépend des composantes du signal dans la bande $(\nu - \Delta\nu,\ \nu + \Delta\nu)$ qui peut être très étroite si $\mathcal{A}_1$ a une grande constante de temps, ce qui est facile à obtenir avec des combinaisons résistances-capacités. A certains égards, la sélectivité de ce dispositif présente quelque parenté avec celle des réseaux de l'Optique.

2. *Régime sinusoïdal.* — Avec les sélectivités obtenues ($\nu \# 800$ c/s, $2\Delta\nu$ de l'ordre du cycle) il est très difficile de tracer la courbe de gain avec un générateur étalonné, la stabilité de ce dernier étant insuffisante. Nous avons tourné cette difficulté en prenant pour $s(t)$ un signal $\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\varepsilon t$, obtenu en



modulant mécaniquement à la très basse fréquence ε l'amplitude d'une tension sinusoïdale de fréquence ν issue du même générateur que celui qui sert à produire la tension de découpage $F(t)$. On peut relier aux gains des parties linéaires la moyenne temporelle $\bar{X}$ de X et le carré moyen des fluctuations relatives. On trouve (à un facteur constant près pour $\bar{X}$) :

(1) $$\bar{X} = |G(\varepsilon)|^2 K(0)$$

et

(2) $$\alpha^2 = \frac{\overline{(X-\bar{X})^2}}{(\bar{X})^2} = \frac{1}{2}\left|\frac{K(2\varepsilon)}{K(0)}\right|^2 = \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+16\pi^2\varepsilon^2\tau^2}.$$

Nous avons fait varier $T = 1/\varepsilon$ de 30 s à une demi-seconde. L'étude expérimentale de $\overline{X}$ en fonction de ε fournit $|G(\varepsilon)|^2$ à un facteur près.

Les courbes (1), (2) et (3) de la figure 1 sont relatives à trois circuits sélectifs différents pour $\mathfrak{A}_1$; les $\Delta\nu$ à 3 dB valent respectivement 0,3, 0,5 et 0,7 c/s, ce qui correspond à des surtensions de 1 300, 800 et 500. Ces surtensions sont proportionnelles à ν. Pour $\nu = 100$ c/s on aurait encore une surtension de l'ordre de la centaine. L'étude expérimentale de a conduit à une valeur de τ voisine de 30 s.

3. *Utilisation pour des mesures de bruit.* — Par rapport à l'utilisation en régime sinusoïdal il faut noter la particularité suivante : si le bruit à analyser $s(t)$ s'étend sur une bande relativement large et si l'on veut que $\Delta\nu$ soit très petit, le filtrage dans $\mathfrak{A}_1$ correspond à une baisse considérable de valeur efficace, de sorte qu'il devient impossible d'attaquer convenablement le thermocouple sans risquer de saturer les étages d'entrée de $\mathfrak{A}_1$. Il est nécessaire d'échelonner le filtrage sur plusieurs étages de façon à réduire progressivement la bande tout en relevant le niveau après chaque réduction. Les courbes de la figure 1 correspondent à des montages tenant compte de cette remarque. Nous avons étudié par le calcul [1] les fluctuations de $X(t)$ pour un bruit supposé uniforme dans la bande $2\Delta\nu$ étudiée (de l'ordre du cycle) et pour les gains $G(\nu)$ et $K(\nu)$ déterminés expérimentalement. $\mathfrak{A}_1$ intervient par

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} |G(\nu)|^2 \, d\nu \tag{3}$$

et

$$N(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} |G(\nu_1)|^2 \, |G(\nu_1 - \nu)|^2 \, d\nu. \tag{4}$$

Nous avons calculé $\overline{X}$ et le carré moyen a^2 des fluctuations relatives : on trouve (à un facteur constant près pour $\overline{X}$) :

$$\overline{X} = K(0)\, M \tag{5}$$

et

$$a^2 = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{K(\nu)}{K(0)} \right|^2 \frac{N(\nu)}{M^2} \, d\nu. \tag{6}$$

Compte tenu du fait que $\mathfrak{A}_2$ est beaucoup plus sélectif que $\mathfrak{A}_1$ on peut d'ailleurs simplifier (6) en remplaçant $N(\nu)$ par $N(0)$. C'est ce que nous avons fait. On trouvera dans le tableau suivant, les valeurs ainsi calculées pour les trois réalisations de $\mathfrak{A}_1$ déjà citées, et les résultats expérimentaux correspondants obtenus en prenant pour $s(t)$ un bruit d'agitation thermique filtré dans un circuit sélectif accordé sur 800 c/s et de largeur de bande de l'ordre de 30 cycles.

$\mathcal{A}_1$.	$\frac{N(0)}{M^2}$.	τ (s).	*a* théorique (%).	*a* expérimental (%).
(1).................	0,49	30	12,9	18
(2).................	0,52	30	13,2	14
(3).................	0,60	30	14	14

(*) Séance du 1er avril 1957.

([1]) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 432 et suiv.; A. BLANC-LAPIERRE, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 272.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la température sur la répartition des potentiels, dans les liquides isolants, soumis à une différence de potentiel constante.* Note (*) de M. **ROBERT GUIZONNIER**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Répartition des potentiels. — Nous avons déjà montré ([1]), ([2]) que si l'on soumet à température ordinaire (20°) des liquides isolants, à une différence de potentiel constante, une des électrodes étant au potentiel V par rapport au sol, l'autre étant au sol, la répartition des potentiels peut s'effectuer d'après l'un des deux types de courbes 1 ou 2, tracés sur les figures.

Si l'on élève suffisamment la température (nous avons opéré de 50 à 70°), un liquide isolant, ayant à température ordinaire, une répartition de potentiels suivant le type de courbe 1 [huile de paraffine ([3]), huile de silicone, 200 centistokes, huile pour transformateurs B](*fig.* 1), la répartition des potentiels est alors conforme au type 2.

Si, maintenant la différence de potentiel appliquée, on laisse le liquide revenir à la température ambiante, le retour à la courbe 1 se fait sans retard; les courbes de variations du courant initial i_0, en fonction de la température pour ces liquides, comportent un minimum vers 30 à 40°, indiquant un changement de structure au point de vue électrique; on peut penser que c'est vers ces températures que s'effectue le changement de type de répartition des potentiels.

Inversement, si l'on abaisse suffisamment la température d'un liquide isolant (nous avons opéré vers — 10° C) qui, à température ordinaire, conduit à une courbe de répartition du type 2 (tétrachlorure de carbone, huile pour transformateurs A (*fig.* 2), on obtient alors une courbe du type 1.

Si, maintenant la différence de potentiel appliquée, on laisse la température du liquide revenir à la température ambiante, le retour au type 2 s'effectue alors au bout de plusieurs heures. Les courbes de variations du courant initial i_0, en fonction de la température, en ce qui concerne ces

liquides, ont un changement de pente vers 0°, c'est certainement vers cette température que s'effectue le changement dans la courbe de répartition des potentiels.

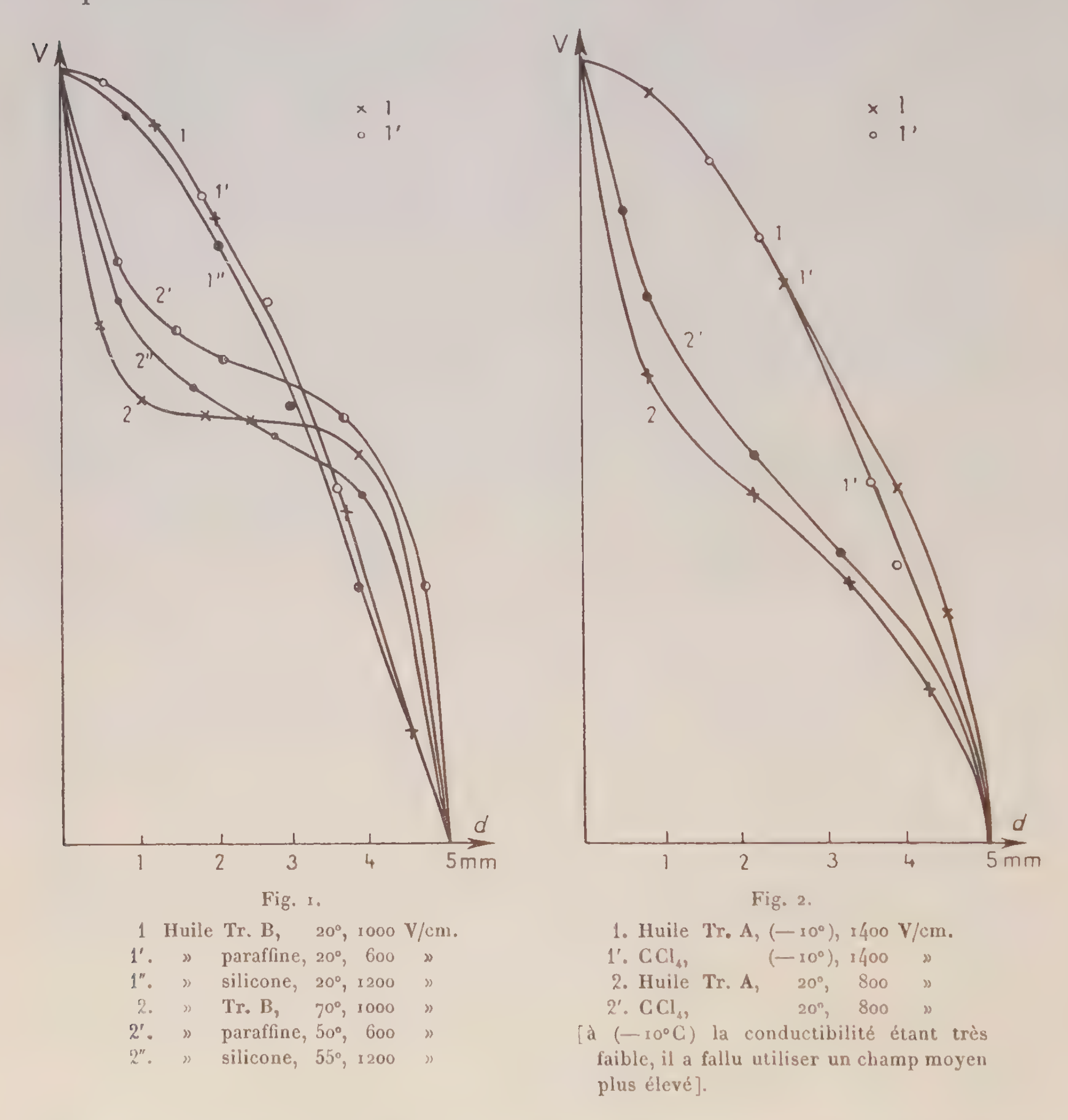


Fig. 1.

1 Huile Tr. B, 20°, 1000 V/cm.
1′. » paraffine, 20°, 600 »
1″. » silicone, 20°, 1200 »
2. » Tr. B, 70°, 1000 »
2′. » paraffine, 50°, 600 »
2″. » silicone, 55°, 1200 »

Fig. 2.

1. Huile Tr. A, (—10°), 1400 V/cm.
1′. CCl_4, (—10°), 1400 »
2. Huile Tr. A, 20°, 800 »
2′. CCl_4, 20°, 800 »
[à (—10°C) la conductibilité étant très faible, il a fallu utiliser un champ moyen plus élevé].

Charges spatiales. — L'application de l'équation de Poisson aux courbes obtenues permet de conclure que, dans le cas des courbes 2, le liquide contient, auprès de chaque électrode, des particules chargées de signe opposé à celui de cette électrode (hétérocharges), tandis que dans le cas des courbes 1, il n'y a que des particules d'un seul signe, celui de l'électrode au potentiel V (homocharges). Une étude de l'évolution de la forme des courbes, en fonction du temps d'application de la différence de potentiel, nous a déjà permis de penser [4] que les hétérocharges se trouvent dans

le liquide, avant l'application d'une différence de potentiel; tandis que dans le cas des homocharges, le liquide ne contient pas par lui-même de charges : c'est par application de la différence de potentiel qu'il va se développer, lentement, à partir de l'électrode au potentiel V, des particules du signe de cette électrode.

Puisqu'il suffit, comme nous venons de le constater expérimentalement, de porter un liquide isolant, au-dessus d'une certaine température, pour que la courbe de répartition des potentiels manifeste la présence de particules des deux signes (courbe 2), et puisque, d'après les conclusions que nous venons de rappeler, ces particules chargées préexistent à toute application de différence de potentiel, on peut penser que c'est bien à l'élévation de la température qu'est due l'électrisation de ces particules des deux signes.

(*) Séance du 25 mars 1957.
(1) R. Guizonnier, *Rev. Gén. Électr.*, août 1954, p. 489-500.
(2) *Rev. Gén. Électr.*, juin 1956, p. 359-367.
(3) En collaboration avec M. Monsonego.
(4) Étude des charges spatiales, *loc. cit.*, p. 498-499.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur les caractéristiques courant-tension des contacts redresseurs métal-germanium.* Note (*) de MM. **Guy Mesnard** et **Alexandre Dolce**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie la variation de la hauteur de la barrière de potentiel au contact métal-germanium en fonction de la tension appliquée. On en déduit notamment une croissance rapide du courant pour les tensions inverses élevées.

Les caractéristiques inverses des contacts redresseurs métal-germanium ont la forme indiquée sur la figure; la courbe I est obtenue dans le cas d'une forte barrière de potentiel spontanée à la surface du germanium; la courbe II correspond à une barrière moins haute, qui donne un taux de redressement moins élevé. Ces caractéristiques comprennent trois parties : *a*, *b* et *c*. La théorie simple du redressement conduit à une saturation du courant inverse. Pour expliquer la partie *c*, diverses hypothèses ont été émises : influences de la géométrie du contact, de la conductance de surface, de variations de mobilité, d'une couche superficielle résistante, effet tunnel, effet Schottky (intervention de la force d'image), effet Zener, effets d'échauffement, de non-uniformité de la barrière, d'ionisation par choc, de formation et de diffusion d'impuretés. Sans nier la possibilité de ces mécanismes, nous nous proposons de montrer que l'on peut rendre compte de la forme de la caractéristique par une analyse du phénomène normal (problème à une dimension).

La barrière spontanée provient de l'existence de niveaux d'énergie superficiels pour les électrons et éventuellement de la présence d'ions superficiels. D'après le théorème de Gauss, le champ électrique étant négligeable dans le métal, la charge interfaciale est opposée à la charge d'espace présente dans le germanium. En adoptant des niveaux de surface très voisins des bandes de conductibilité et de valence du germanium ([1]), cette charge est pratiquement constante quand on fait varier la tension appliquée, tant que le niveau de Fermi à la surface est assez éloigné de ces bandes. Dans ces conditions, le champ électrique E_s à la surface du germanium est constant. Raisonnons sur le type n, qui donne généralement les fortes barrières spontanées s'opposant au passage des porteurs majoritaires, que nous étudions dans cette Note. On peut supposer constants les potentiels de quasi-Fermi φ_n et φ_p des électrons et des trous à travers la zone de charge d'espace (en fait φ_n varie au voisinage immédiat du contact où il rejoint φ_p, la valeur commune étant égale au potentiel de Fermi dans le métal).

Soit φ_0 le potentiel de Fermi à l'intérieur du germanium à l'équilibre thermique des porteurs, ψ_0 et ψ_s les potentiels électrostatiques à l'intérieur et à la surface. Posons

$$N=\beta(\varphi_n-\varphi_0),\qquad P=\beta(\varphi_p-\varphi_0),\qquad Y=\beta(\psi_s-\psi_0),$$

avec $\beta=q/kT$ (q est la valeur absolue de la charge de l'électron). En supposant les donneurs et accepteurs complètement ionisés et le germanium assez pur avec des distributions non dégénérées, on a ([2])

$$E_s=\frac{2}{\beta\mathcal{L}}F(Y), \tag{1}$$

$$F(Y)\equiv\left[\lambda e^{P}(e^{-Y}-1)+\lambda^{-1}e^{-N}(e^{Y}-1)+(\lambda-\lambda^{-1})Y\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

avec

$$\mathcal{L}=\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2\pi q n_i\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad\text{et}\qquad\lambda=e^{\beta(\varphi_0-\psi_0)}$$

(n_i est la densité des électrons et des trous dans le germanium intrinsèque, ε sa constante diélectrique). Tenant compte de la relation

$$e^{-N}-1=\lambda^{2}(e^{P}-1),$$

qui traduit la neutralité dans la masse du germanium, $F(Y)$ peut se mettre sous la forme

$$F(Y)=\left[\lambda e^{P}(e^{Y}+e^{-Y}-2)+(\lambda-\lambda^{-1})(1+Y-e^{Y})\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

et doit être constant quel que soit P; on en déduit la hauteur Y de la barrière en fonction de P.

Posons $Y'=-Y$. Y' est très supérieur à l'unité, ainsi que λ^{-1}, dans le cas

que nous envisageons, et l'on a sensiblement

(4) $$F(Y') = [\lambda e^{P+Y'} + \lambda^{-1} Y']^{\frac{1}{2}}.$$

Soit v la tension appliquée (positive dans le sens direct) et posons $V = \beta v$. On a $P = V$, d'où, C étant une constante,

(5) $$Y' + \lambda^2 e^{Y'+V} = C$$

ou

(6) $$Y'_0 + \lambda^2 e^{Y'_0} = C + V,$$

en posant $Y' = Y'_0 - V$. On voit que Y'_0 augmente avec v, alors que d'ordinaire on admet une valeur constante. Pour en déduire la forme des caractéristiques, adoptant le schéma usuel du redressement, nous considérons les électrons traversant la barrière dans les deux sens. Le courant résultant est

(7) $$I_n = -A e^{-Y'-P} + B e^{-Y'}$$

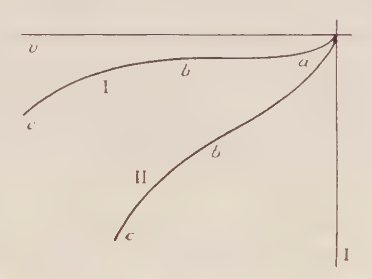
ou, avec $P = V$ et $B = A$:

(8) $$I_n = A e^{-Y'}(1 - e^{-V}) = A e^{-Y'_0}(e^V - 1).$$

Le courant de trous est limité par la diffusion au-delà de la barrière et vaut

(9) $$I_p = A'(e^V - 1).$$

Dès les faibles tensions inverses, le courant inverse de trous se sature, tandis que le courant d'électrons varie comme $e^{-Y'_0}$ et par suite augmente avec la tension inverse car Y'_0 diminue. L'allure de la caractéristique inverse en résulte;



si la barrière spontanée (pour $v = 0$) est très élevée, on doit appliquer des tensions inverses relativement grandes pour que le courant d'électrons devienne important, et l'on obtient une courbe du type I; pour une barrière moins élevée on a une courbe du type II. Suivant les valeurs de λ, V et C, on peut simplifier l'équation (6) sous la forme

(10) $$\lambda^2 e^{Y'_0} = C + V, \qquad \text{d'où} \qquad I_n = \frac{D}{C+V}(e^V - 1)$$

ou la forme

(11) $$Y'_0 = C + V, \qquad \text{d'où} \qquad I_n = D'(1 - e^{-V}).$$

Pour le sens direct on a alors

$$\frac{I_p}{I_n} = \frac{A'}{D}(C + V) \qquad (12)$$

ou

$$\frac{I_p}{I_n} = \frac{A'}{D'} e^V. \qquad (13)$$

Cette théorie ne s'applique plus pour les fortes tensions directe ou inverse : le niveau de Fermi à la surface se rapproche de l'une des bandes; la barrière tend à disparaître; enfin, dans le sens inverse, la concentration des trous à la surface diminue et φ_p ne peut plus être considéré comme constant à travers la barrière.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) W. H. Brattain et J. Bardeen, *Bell Syst. Techn. J.*, 32, 1953, p. 1.

(2) C. G. B. Garrett et W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 376.

(*Institut de Physique générale de l'Université de Lyon.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de* $MnAu_3$.

Note (*) de M. **André J.-P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

$MnAu_3$ est de composition intermédiaire entre celles des composés $MnAu_2$ et $MnAu_4$ dont nous avons déjà étudié les propriétés : métamagnétisme de $MnAu_2$ (1) et ferromagnétisme de $MnAu_4$ (2).

$MnAu_3$ (3) cristallise au-dessus de 625° C dans le réseau du cube à faces centrées de l'or; au-dessous de 625° C, $MnAu_3$ possède une autre structure non déterminée, peut-être quadratique à surstructure. Les mesures ont été effectuées sur un ellipsoïde de 8 et 4 mm d'axes, taillé dans un culot fondu dans un four à induction sous atmosphère d'argon purifié, puis homogénéisé par recuit de 20 h à 800° C.

La phase cubique de $MnAu_3$, stable à haute température, se conserve aisément par trempe et, comme la phase trempée de $MnAu_4$, elle est ferromagnétique à basses températures; son point de Curie se situe près de 120° K. Ne disposant pas encore de très basses températures nous n'avons pu préciser les propriétés de cette phase.

La phase quadratique stable à basses températures a été obtenue par recuit de 48 h à 580° suivie de trempe dans l'huile. Nous avons mesuré entre 91 et 284° K l'aimantation de $MnAu_3$ en fonction du champ jusqu'à 26 800 Oe par une méthode d'extraction modifiée; au-dessus de 284° K nous avons procédé à des mesures de susceptibilité à l'aide d'une balance à translation Foëx-Forrer. Sur le graphique de la figure 1 sont portées en fonction de la température les susceptibilités spécifiques

déduites des mesures de moment à 4 845 Oe. La courbe obtenue est caractéristique d'un antiferromagnétisme. Le point de Néel est à 145° K, température voisine de celle de 150° K à laquelle on a relevé une forte variation de pente de la résistivité [4]. La susceptibilité spécifique χ_0 indépendante

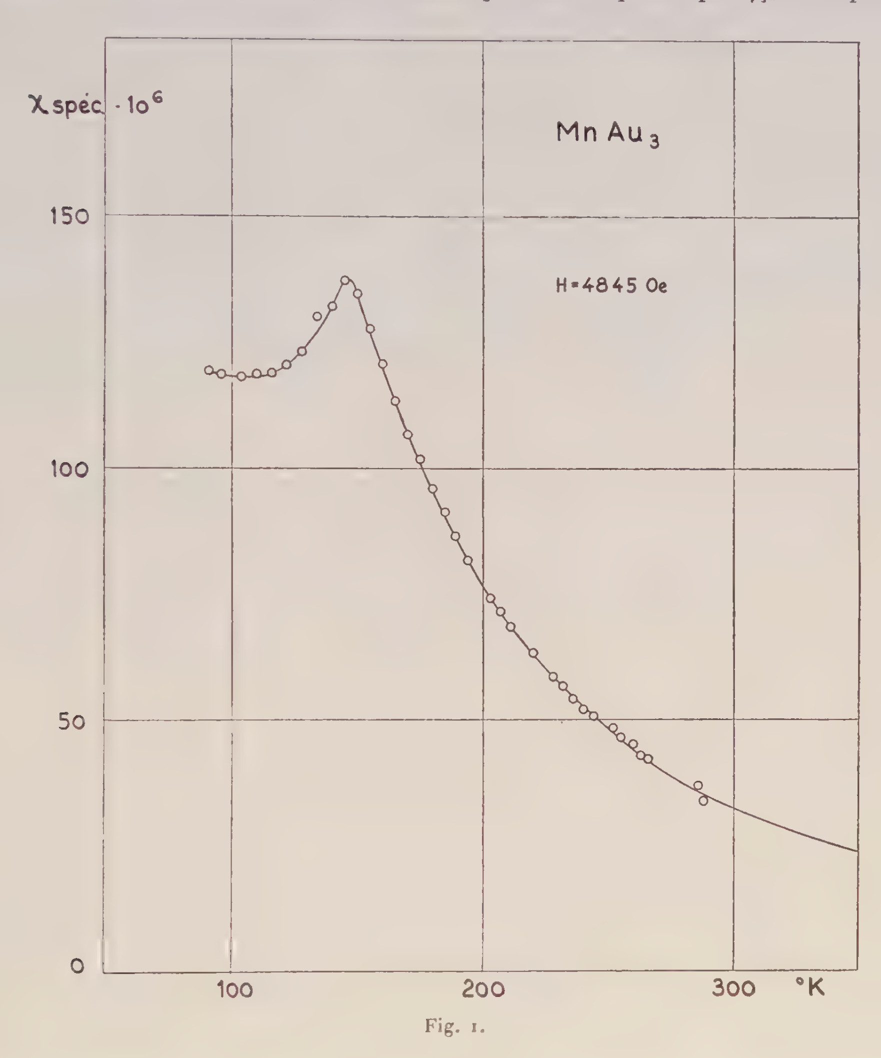


Fig. 1.

de la température est de 118.10^{-6}, valeur élevée mais bien inférieure à celle de 376.10^{-6} observée sur $MnAu_2$. Sur le graphique de la figure 2 on lira la variation de l'aimantation en fonction du champ pour différentes températures caractéristiques; ce graphique montre que χ est indépendant du champ à 91° K et pour les températures égales ou supérieures au point de Néel; par contre, pour T légèrement inférieur à 145° K, χ montre une faible dépendance de H au-dessus de 20 000 Oe.

Les mesures de susceptibilité à haute température ne sont que qualitativement en accord avec celles de Giansoldati [5]. La courbe des inverses

des susceptibilités portées en fonction de T montre une discontinuité près de 900° K, température de transformation en la phase cubique. De 145° K à environ 600° K la courbe est convexe vers l'axe des T; de 600 à 900° K les points sont à peu près alignés sur une droite permettant de définir

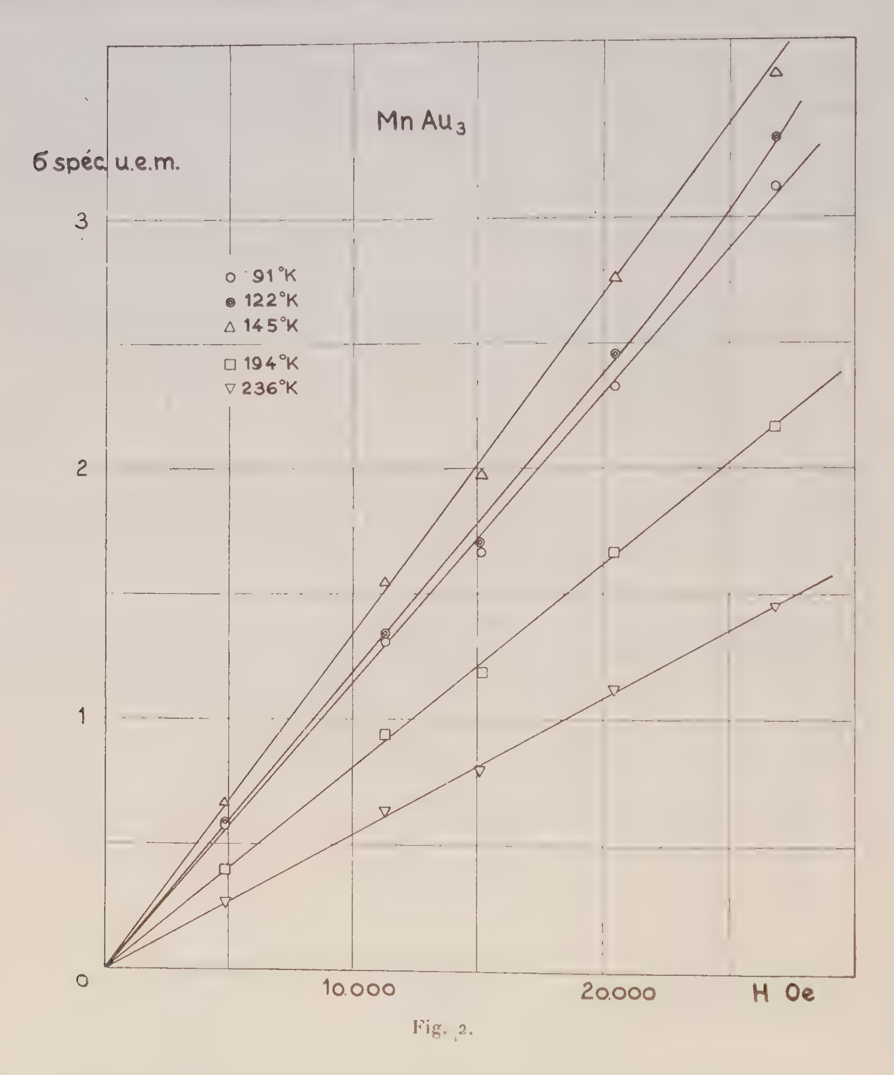


Fig. 2.

une constante de Curie spécifique $C = 3{,}62 . 10^{-3}$, $\mu_B = 4{,}33$ et $\theta = 235°$ K. Au-dessus de la température de transformation $1/\chi$ en fonction de T est linéaire avec $C = 3{,}39 . 10^{-3}$, $\mu_B = 4{,}19$ et $\theta = 193°$ K.

Par sa grande susceptibilité χ_0, son point de Curie paramagnétique positif et supérieur au point de Néel, $MnAu_3$ présente des analogies avec $MnAu_2$. Dans ce type d'antiferromagnétique ([1]), ([6]), les interactions d'échange sont représentées par deux champs moléculaires :

$$\vec{H}_A = -n'\vec{\sigma}_A - n\vec{\sigma}_B, \qquad \vec{H}_B = -n'\vec{\sigma}_B - n\vec{\sigma}_A,$$

avec $\sigma_A = \sigma_B = \sigma/2$ et $-n' \gg n > 0$ avec, en première approximation, $n = 2/3\,\chi_0$ et $n' = -(2\theta/C + n)$. Pour $MnAu_3$ on obtient, par gramme, $n = 5\,600$, $n' = -136\,000$ à comparer à $n = 1800$ et $n' = -136\,000$ pour $MnAu_2$. Un champ seuil de l'ordre de 10 000 Oe $> n\sigma/2$ suffit à surmonter l'effet des forces d'échange entre sous-réseaux de $MnAu_2$ et à faire croître rapidement χ. Pour $MnAu_3$, $n\sigma/2$ pourrait être de l'ordre de 60 000 Oe. Les mesures de σ en fonction de H jusqu'à 26 800 Oe (*fig.* 2) montrent en effet qu'à 91° K le champ seuil n'est pas atteint; par contre pour les températures voisines du point de Néel où le champ seuil doit être plus petit on observe au-dessus de 20 000 Oe une croissance légèrement plus rapide de σ (*fig.* 2, 122° K).

En résumé, $MnAu_3$ se présente comme un métamagnétique, c'est-à-dire un antiferromagnétique à faibles interactions négatives entre sous-réseaux dont le champ seuil de découplage entre sous-réseaux n'a pu être atteint expérimentalement.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) A. J.-P. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 30.
(2) A. J.-P. Meyer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2315.
(3) E. Raub, U. Zwicker et H. Baur, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 312.
(4) A. Giansoldati et J. O. Linde, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 341.
(5) A. Giansoldati, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 342.
(6) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Influence des chocs sur la réflexion ionosphérique.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Pierre Lejay.

Je continue des études antérieures (1) en assimilant l'ionosphère à un milieu stratifié, dont l'indice est uniquement fonction de l'altitude z, comptée à partir de la base de la couche. Négligeant l'influence du champ magnétique terrestre, j'introduis une résistance visqueuse due aux chocs et caractérisée par l'équation

$$mx'' + rx' = Ee; \tag{1}$$

je suppose que la densité électronique est proportionnelle à z, ce qui conduit, pour une onde plane sinusoïdale se propageant verticalement, aux équations

$$\frac{d^2E}{dz^2} - \frac{\omega^2}{c^2}\left(\frac{\alpha z}{\omega^2 - i\beta\omega} - 1\right)E = 0, \tag{2}$$

$$\mathcal{H} = \frac{i}{\mu_0\omega}\,\frac{dE}{dz}, \tag{3}$$

avec $\beta = r/m$, en unités M.K.S.A. rationalisées.

Comme dans l'article précité ([1]), je trouve la solution générale de (2) sous la forme

$$E = \zeta^{\frac{1}{2}} \left\{ A H^{(1)}_{\frac{1}{3}}(u) + B H^{(2)}_{\frac{1}{3}}(u) \right\}, \tag{4}$$

avec

$$\zeta = \frac{\alpha z}{\omega^2\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)} - 1, \qquad u = e^{i\frac{\pi}{2}} \frac{2\omega^3\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}{3\alpha c} \zeta^{\frac{3}{2}}. \tag{5}$$

L'application des relations asymptotiques de Hankel montre que pour $z \to +\infty$, $|H^{(2)}_{1/3}(u)| \to \infty$; donc $B = 0$ dans (4). En outre, les transformations (28) à (34) de mon article ([1]) conduisent ici à l'expression

$$E = A\left[1 - \frac{\alpha z}{\omega^2\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[J_{\frac{1}{3}}(v) + J_{-\frac{1}{3}}(v)\right], \tag{6}$$

avec

$$v = \frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right) \times \left[1 - \frac{\alpha z}{\omega^2\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}\right]^{\frac{3}{2}}. \tag{7}$$

Le coefficient de réflexion ρ à la base de la couche s'écrit

$$\rho = \frac{E(0) - \mu_0 c\, \mathcal{H}(0)}{E(0) + \mu_0 c\, \mathcal{H}(0)}. \tag{8}$$

On trouve

$$E(0) = A\left[J_{\frac{1}{3}}(w) + J_{-\frac{1}{3}}(w)\right], \tag{9}$$

$$i\omega\mu_0 \mathcal{H}(0) = A\,\frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{\omega^2\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}\left[J_{\frac{1}{3}}(w) + J_{-\frac{1}{3}}(w)\right] + A\,\frac{\omega}{c}\left[J'_{\frac{1}{3}}(w) + J'_{-\frac{1}{3}}(w)\right], \tag{10}$$

avec

$$w = \frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right). \tag{11}$$

En utilisant les relations de récurrence des fonctions de Bessel, je trouve

$$\rho = \frac{\left[1 + i\frac{\alpha c}{\omega^3\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}\right] J_{\frac{1}{3}} + J_{-\frac{1}{3}} - i\left(J_{\frac{2}{3}} + J_{\frac{4}{3}}\right)}{\left[1 - i\frac{\alpha c}{\omega^3\left(1 - i\frac{\beta}{\omega}\right)}\right] J_{\frac{1}{3}} + J_{-\frac{1}{3}} + i\left(J_{\frac{2}{3}} + J_{\frac{4}{3}}\right)}, \tag{12}$$

Les fonctions de Bessel ayant l'argument w défini par (11). A partir des données numériques communiquées par M. Dimitri Lépéchinsky, justifiant l'application de la valeur asymptotique des fonctions de Bessel, je trouve

l'expression de ρ :

(13) $$\rho = i e^{-i\frac{4\omega^3}{3\alpha c}} e^{-\frac{4}{3}\frac{\beta\omega^2}{\alpha c}}, \qquad |\rho| = e^{-\frac{4}{3}\frac{\beta\omega^2}{\alpha c}}.$$

Le déphasage n'est pas modifié par les chocs; on montre que la durée de propagation reste sensiblement la même, tandis que l'amplitude de l'onde réfléchie est réduite dans le rapport $e^{-(4\beta\omega^2/3\alpha c)}$.

Posons

(14) $$\alpha h_0 = \omega_0^2,$$

h_0 étant une altitude quelconque. Nous trouvons un affaiblissement :

(15) $$\frac{8\pi}{3}\frac{h_0}{\lambda}\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\frac{\beta}{\omega}\,\text{Népers} = \frac{8\pi}{3}\frac{h_0}{\lambda}\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\frac{\beta}{\omega}\times 8{,}68\ \text{décibels}.$$

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Annales des Télécommunications*, **11**, n° 4, avril 1956, p. 70-80; *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 186, 290, 649 et 1272.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Étude des ondes de choc dans les lampes à éclairs.* Note (*) de M. **Michel Cloupeau**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode utilisée pour l'étude spectroscopique au miroir tournant des décharges condensées dans les gaz a été décrite précédemment (1); il a été montré que : 1° l'intensité de la lumière émise par un petit élément de volume d'un tube à éclair peut présenter au cours de l'éclair une série de maxima dont certains se produisent après la fin de la décharge électrique; 2° la position dans le temps des maxima est pratiquement indépendante de la longueur d'onde du rayonnement considéré. Il résulte de cette dernière observation que pour étudier la cause de ces maxima on peut utiliser l'ensemble du rayonnement, et obtenir ainsi, sur un seul cliché, l'évolution de l'émission d'une tranche fine, transversale ou longitudinale du tube à décharges (*fig.* 1) : l'image du tube T est formée au moyen de l'objectif O dans le plan de la fente horizontale F dont l'image, formée sur la plaque photographique P par le miroir tournant concave M, se déplace verticalement sur P pendant l'éclair.

Les clichés 2, 3, 5, 6 se rapportent tous au tube de la figure 4 rempli de xénon sous une pression de 10 mm de Hg; caractéristiques du circuit de décharge : C = 0,5 μF; V = 4 000 V; durée de la décharge rendue apériodique par une résistance de 0,55 Ω en série avec le tube : 3,5 μs; intensité de pointe : 1080 A.

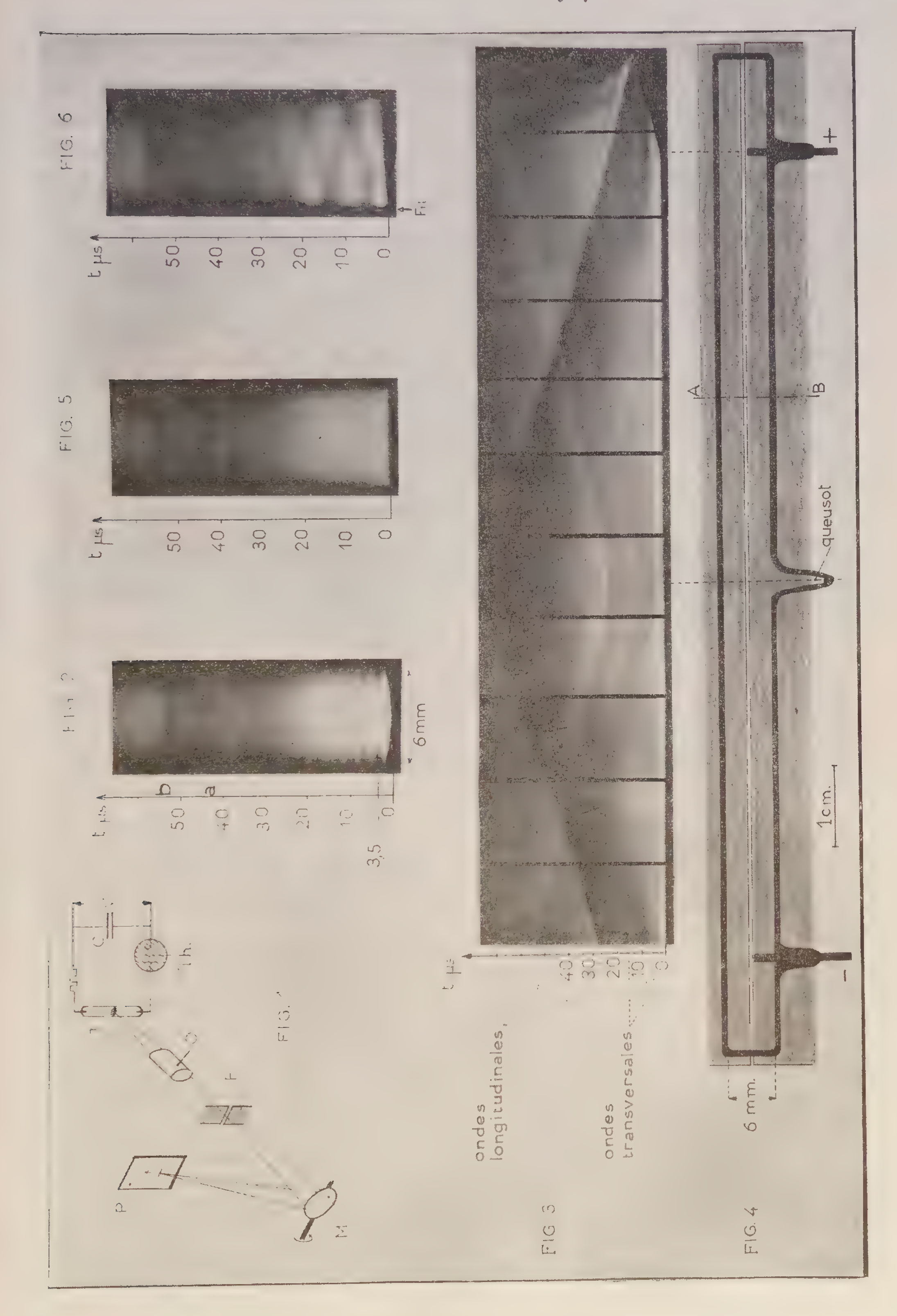
La figure 2 représente l'évolution dans le temps de l'émission lumineuse de la section droite AB du tube, lorsque celui-ci, avant la décharge condensée, fonctionne en régime luminescent sous une intensité de 1,2 mA (1).

Pour interpréter qualitativement un tel enregistrement, il n'est pas nécessaire de tenir compte du fait que l'épaisseur de gaz participant à l'éclairement de chaque point de la fente F décroît du centre aux bords de l'image [2] : il apparaît sur la figure 2 que l'onde de choc produite par l'expansion du canal de la décharge se réfléchit sur les parois du tube, revient vers le centre d'où elle repart vers les parois et ainsi de suite. Dans certains cas, on peut observer au début de l'éclair que le front de l'onde de choc précède le front d'expansion du gaz ionisé [3].

En plus de ces ondes transversales cylindriques, on observe sur la figure 2, en *a* et *b*, des maxima de luminosité qui sont dus à la réexcitation du gaz au passage d'ondes longitudinales dont le sens de propagation et l'origine sont mis en évidence en étudiant l'évolution de l'émission lumineuse le long du tube à décharges. Pour cela, l'axe du tube est placé parallèlement à la fente F (de la figure 1). La figure 3 a été obtenue en juxtaposant une série de photographies prises dans ces conditions et correspondant chacune à des segments adjacents du tube, de 1 cm de longueur. Outre les ondes de choc réfléchies aux deux extrémités du tube, on voit également que le queusot est l'origine de plusieurs ondes se propageant vers les électrodes; la plus lumineuse correspond à celle qui est réfléchie sur l'extrémité fermée du queusot.

Ces effets lumineux des ondes de choc expliquent certains résultats antérieurs, en particulier la « structure fine » des éclairs observés par M. M. Laporte en 1937, pour des mélanges A-Hg et Ne-A [4]. Ils peuvent cependant passer inaperçus dans d'autres conditions expérimentales, car les variations de l'émission lumineuse qu'on observe au cours d'un éclair dépendent essentiellement de la position et de la grandeur de l'élément de volume du tube qui participe à l'éclairement. En particulier, si pour étudier l'évolution du spectre au cours d'un éclair par la méthode oscillographique, le tube à décharges est placé à une distance suffisante de la fente d'entrée du monochromateur pour que la quasi-totalité du tube participe à l'éclairement de la cellule photoélectrique, on n'observe à chaque instant qu'une valeur « moyenne » de l'émission lumineuse relative à tous les éléments de volume du tube, et la post-luminescence paraît décroître régulièrement. En conclusion, les données spectroscopiques ainsi recueillies ne peuvent fournir que des valeurs instantanées de la densité ionique et de la température, plus faibles que les valeurs réellement atteintes localement; d'autre part, le coefficient de recombinaison apparent pendant la post-luminescence a une valeur faible, sans signification réelle du fait qu'après la fin de la décharge électrique l'énergie cinétique des ondes de choc se dissipe peu à peu dans le gaz en ionisant les atomes.

Il faut en outre remarquer que pour un même tube, l'importance des ondes de choc initiées par la décharge condensée peut varier avec le mode


FIG. 6
FIG. 5
t µs
50
40
30
20
10
0
6 mm
3,5
ondes longitudinales,
ondes transversales
queusot
A
B
1 cm.
6 mm.
Th.
FIG. 3
FIG. 4

d'amorçage : la figure 5 correspond à un enregistrement pris dans les mêmes conditions que pour la figure 2, mais sans faire fonctionner le tube en régime luminescent avant l'éclair. On voit que les ondes transversales ont presque entièrement disparu, le canal initial de la décharge n'étant plus filiforme. Si l'on place un fil métallique le long de la paroi extérieure du tube, le canal passe, au début de l'éclair, au voisinage du fil (*fig.* 6) et l'on observe à nouveau de fortes ondes de choc.

A ces différents aspects des débuts de décharges (canal filiforme ou diffus) correspondent des valeurs différentes de l'énergie rayonnée par le tube à éclairs.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) M. Cloupeau, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 744.

(2) H. J. Van den Bold et J. A. Smit, *Physica*, **12**, 1946, p. 475.

(3) Communication de l'auteur au Congrès de Leipzig, octobre 1956 (sous presse).

(4) M. Laporte et R. Pierrejean, *J. Phys. Rad.*, **8**, 1937, p. 232.

OPTIQUE ATOMIQUE. — *Réflexion sélective des radiations de résonance sur la vapeur de cadmium.* Note de Mme **Marthe Spitzer**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne pour la raie de résonance 2 288 Å du cadmium, les valeurs relatives du pouvoir réflecteur d'une surface silice fondue-vapeur saturante de cadmium en fonction de la pression de la vapeur de cadmium, dans un domaine de pressions allant jusqu'à trois atmosphères. On montre aussi pour l'autre raie de résonance 3 261 Å l'existence du phénomène de réflexion sélective, mais celui-ci est plus faible dans les mêmes conditions.

Dans une publication antérieure (1) nous avons montré qu'on pouvait retrouver avec la vapeur de cadmium et la raie de résonance 2 288 Å, le phénomène décrit par R. W. Wood (2) sur la vapeur de mercure et la raie de résonance 2 537 Å sous le nom de réflexion sélective. Il consiste en une exaltation du pouvoir réflecteur d'une surface quartz fondu-vapeur métallique pour la raie en question par rapport aux autres raies, quand la pression de la vapeur du métal est assez élevée. Ce phénomène est tout à fait distinct du phénomène de résonance et ne se produit qu'à des pressions bien au-delà de celles pour lesquelles le phénomène de résonance ne se produit déjà plus. Or le cadmium possède dans la région accessible expérimentalement deux raies de résonance : la raie 2 288 Å, raie correspondant à un passage singulet-singulet et la raie 3 261 Å, raie correspondant au passage triplet-singulet, l'homologue exact de la raie 2 537 Å du mercure. Il était intéressant d'observer la réflexion sélective aussi sur la raie 3 261 Å ainsi que de donner des précisions

quantitatives sur les variations du pouvoir réflecteur avec la pression de la vapeur.

Nous avons dû pour cela apporter de nombreux perfectionnements de détail au montage utilisé dans les premières recherches. Nous étions gênés en particulier par la lumière provenant des fours qui venait tomber sur les régions de la plaque où se formaient les plages de la raie 3 261 Å et des raies voisines servant de comparaison. Par l'emploi de diaphragmes convenables dans le four au devant de la face prismatique du tube contenant le cadmium et surtout devant la lentille collimatrice du système de prise de vue spectrophotographique, nous avons pu réduire, jusqu'à la rendre négligeable, la lumière des fours mêlée à la lumière réfléchie. D'un autre côté nous sommes restés gênés par la modification de la silice fondue à la température où elle était maintenue pendant les expériences (950° environ), cette température devant rester supérieure à celle de la partie froide du tube contrôlant la pression de la vapeur du cadmium. De ce fait nous n'avons guère pu utiliser des pressions de vapeur supérieures à 2 atm.

L'étalonnage quantitatif des plages a été fait par une méthode donnée par P. Soleillet ([3]) et qui consiste à faire sur la même plaque des spectres à l'aide d'un petit spectrographe auxiliaire à fente large dont l'ouverture des faisceaux dans le collimateur est réglée par deux diaphragmes placés dans des plans différents de façon que l'angle solide utile du faisceau provenant d'un point de la fente dépende de ce point suivant une loi géométrique connue.

Nous noterons par ρ_0 le pouvoir réflecteur, en incidence normale, de la surface quartz fondu-vide (le quartz étant maintenu dans toutes les expériences à une température voisine de 950°) et par ρ le pouvoir réflecteur de la surface quartz fondu-vapeur de cadmium à diverses températures t de la paroi froide du tube contenant le cadmium, p étant la pression, en millimètres de mercure, de la vapeur de cadmium correspondant à cette température t.

Nous avons obtenu pour la raie 2 288 Å les résultats suivants :

t.	p.	$\log\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$.
550	37	0
595	80	0,07
645	160	0,16
693	315	0,28
742	600	0,41
790	1 000	0,49
839	1 500	0,52
887	2 350	0,53

Si l'on calcule ρ_0 en se servant de la formule $\rho = (n-1)^2/(n+1)^2$ et

utilisant la valeur $n = 1,51$ corrigée de l'effet de température par rapport à la valeur à la température ordinaire, on obtient la valeur $\rho_0 = 0,041$. Pour les plus grandes valeurs de t atteintes, et par suite pour les plus grandes valeurs de ρ/ρ_0, cela correspond à la valeur $\rho = 0,14$. Cette valeur est encore bien éloignée de celle correspondant à une réflexion métallique et pourtant l'allure de la courbe de log (ρ/ρ_0) en fonction de t fait penser à l'approche d'une saturation. Cela indiquerait que si une fraction des radiations constituant la structure hyperfine de la raie 2 288 Å émise par la lampe subit effectivement une réflexion métallique, il ne peut s'agir que d'une fraction peu importante de l'ensemble de ces radiations.

Pour la raie 3 261 Å, en nous servant de moyennes provenant d'un grand nombre de clichés, nous arrivons aux résultats suivants : la courbe de log (ρ/ρ_0) en fonction de t ne quitte le zéro qu'à partir de 700° et atteint à peine 0,11 pour 840°. Cela permet d'affirmer toutefois la réalité du phénomène de réflexion sélective pour la raie 3 261 Å. Il faut pourtant remarquer que le montage de séparation spectrale ne permet pas la séparation de la raie 3 261 Å de la raie voisine, 3 252 Å, d'ailleurs plus faible, qui ne subit probablement pas la réflexion sélective. La valeur de (ρ/ρ_0) ne peut qu'en être diminuée.

En résumé, on peut conclure en l'existence de la réflexion sélective pour les raies de résonance 2 288 Å et 3 261 Å, le phénomène se présentant à pression égale avec une intensité plus grande pour la première que pour la seconde.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 631.
(2) *Phil. Mag.*, 18, 1909, p. 187; 23, 1912, p. 689.
(3) *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 109.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à la configuration moléculaire de dixanthogènes par spectrométrie infrarouge*. Note (*) de M. **René Felumb**, présentée par M. Louis Hackspill.

La molécule de dixanthogène peut posséder des forces de valence uniformément distribuées entre les quatre atomes de soufre, ou deux atomes de soufre reliés par des liaisons simples et deux autres avec des doubles liaisons. Par spectrométrie infrarouge, nous montrons que le groupement $>C=S$ absorbe dans la région de 1 210-1230 cm^{-1} et, par suite, il existe une différence réelle entre les atomes de soufre.

Dans un récent article (1), nous avons traité la question de la configuration de la molécule de dixanthogène

$$\mathrm{R{-}O{-}C}\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow \mathrm{S} \quad \mathrm{S}\,\\ \searrow \mathrm{S{-}S} \nearrow\end{matrix}\mathrm{C{-}O{-}R};$$

pour savoir, si les quatre atomes de soufre sont vraiment liés de deux manières différentes ou d'une manière quelconque avec des forces de valence distribuées uniformément entre eux. Nous comparions les spectres du disulfure d'éthylxanthogène « dixanthogène »

$$C_2H_5-O-C(=S)-S-S-C(=S)-O-C_2H_5$$

et du monosulfure d'éthylxanthogène

$$C_2H_5-O-C(=S)-S-C(=S)-O-C_2H_5$$

dans la région 1 à 35 μ, en y joignant les résultats et les théories de divers auteurs sur des problèmes semblables. Nous avons conclu, que les données infrarouges antérieures n'apparaissent pas directement applicables à ce problème. Elles ne sont traitées que rarement et avec des résultats confus, donnant lieu à des interprétations disparates.

Nous venons de reprendre ce problème avec les produits suivants de comparaison :

$$(C_2H_5-O)_2C=O$$

(I) Carbonate d'éthyle.

$$(C_2H_5-S)(C_2H_5-O)C=O$$

(II) Thiolcarbonate d'éthyle.

$$(C_2H_5-O)_2C=S$$

(III) Thioncarbonate d'éthyle.

$$(C_2H_5-S)(C_2H_5-O)C=S$$

(IV) Xanthogénate d'éthyle.

$$C_2H_5-O-C(=O)-O-C(=O)-O-C_2H_5$$

(V) Pyrocarbonate d'éthyle.

$$C_2H_5-O-C(=O)-S-C(=S)-O-C_2H_5$$

(VI) « Dithio » pyrocarbonate d'éthyle.

$$C_2H_5-O-C(=S)-S-C(=S)-O-C_2H_5$$

(VII) Monosulfure d'éthylxanthogène.

$$R-O-C(=S)-S-S-C(=S)-O-R$$

(VIII) $R=CH_3$
(IX) $R=C_2H_5$
(X) $R=C_3H_7$

Disulfure de méthyle (VIII), éthyle (IX), *n*-propyle (X) xanthogène. (Dixanthogènes).

Ces composés, [sauf (I)] ont été préparés par nous dans le Laboratoire de l'École Supérieure Royale de Pharmacie du Danemark et ce travail sera publié prochainement.

L'examen des spectres infrarouges des composés I-IV montre qu'une absorption assez forte dans la région 1210-1230 cm^{-1} se trouve seulement pour III et IV mais pas pour I et II.

Si l'on attribue cette absorption à la présence du groupement $>C=S$ des thioesters et si l'on calcule la relation entre cette absorption et celle, bien connue, du groupement $>C=O$ en esters (1730 cm^{-1} pour le carbonate d'éthyle), on trouve que le rapport des fréquences est très proche de $\sqrt{2}$ $(1730/\sqrt{2}=1225)$ correspondant au rapport entre les poids atomiques de l'oxygène et du soufre, (presque 2) en supposant, bien entendu, que les constantes de force restent identiques dant les deux cas.

Les planches de Colthup ([2]) indiquent que le groupement $>C=S$ absorbe entre 1300 et 1400 cm^{-1} et, dans le traité de Bellamy ([3]), on ne rencontre qu'une indication incertaine, mais pas d'autres valeurs.

Très récemment, Mecke Jr. et Mecke Sen. ([4]) ont trouvé que le groupement $>C=S$ absorbe vers 1100 cm^{-1} dans les thiolactames : c'est le seul travail où l'on exprime des réserves importantes sur les conclusions de travaux antérieurs.

Dans les spectres infrarouges des composés V à X, on retrouve dans tous les cas, sauf V, la forte absorption entre 1210 et 1230 cm^{-1}.

La correspondance entre les spectres V et VII est tout à fait remarquable. Dans le spectre de V, nous avons une bande double avec des maximums à 1750 et 1805 cm^{-1} $(>C=O)$ et dans le spectre de VII nous retrouvons une bande double pareille, avec les maximums à 1230 et 1270 cm^{-1}. $(1750/\sqrt{2}=1238;$ $1805/\sqrt{2}=1275)$.

La même bande double apparaît en même position dans les spectres des trois dixanthogènes examinés (VIII, IX et X) comme dans VII, en harmonie avec les résultats concernant des molécules moins compliquées (I-IV) et, avec les calculs précédents, il est ainsi prouvé que des groupements $>C=S$ se trouvent réellement dans les dixanthogènes, et, en conséquence, que *l'idée d'une équivalence quelconque entre les quatre atomes de soufre n'est pas valable.*

Il faut signaler, que l'attribution de la région 1210-1230 cm^{-1} pour le groupement $>C=S$ semble exacte aussi pour d'autres composés comprenant ce groupement. Une vingtaine de spectres non publiés obtenus au Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne avec des dithiocarbamates, des sulfures et disulfures de dithiocarbamates, montrent une absorption puissante dans cette région.

En ce qui concerne l'absorption caractéristique du groupement $\gt$C—S, les composés I-X ont été examinés dans la région 1-15 μ, et les composés I-VII et IX dans la région 15-35 μ. Il est cependant impossible d'attribuer une absorption caractéristique à ce groupement. Au contraire, les données antérieures, qui indiquent la région de 600-700 cm^{-1} (5), (6), (7), (8), ne conviennent pas pour les cas examinés ici.

Nous nous proposons d'étudier une série plus importante de composés contenant le groupement $\gt$C—S ou le groupement S—S pour obtenir un matériel expérimental plus complet.

En résumé, le groupement $\gt$C=S absorbe dans l'infrarouge, entre 1 210 et 1 230 cm^{-1} dans les thioesters et probablement aussi avec d'autres composés. L'absorption du groupement C—S reste encore incertaine. La différence entre les quatre atomes de soufre, indiquée par la formule chimique est réelle, et l'idée d'une équivalence quelconque entre eux ne se montre pas valable.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) Hommage au Doyen René Fabre, p. 153-159 + pl., Paris, 1956.

(2) *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 1950, p. 397.

(3) *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (London 1954).

(4) *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 343-351.

(5) Sheppard, *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 1950, p. 429.

(6) Cymerman et Willis, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1332.

(7) Colthup, *loc. cit.*

(8) Randall, Fowler, Fuson et Dangl, *Infrared Determination of Organic Structures*, New York, 1949.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des transitions γ dans la réaction* $^{24}Mg(d,p)\,^{25}Mg^{*}(\gamma)\,^{25}Mg$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Marcel Port**, **Théo Muller** et **Georges Bergdolt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Différents auteurs ont étudié les transitions γ du noyau ^{25}Mg avec des conclusions parfois divergentes (2), (3), (4), (5), (6), (7).

En utilisant une cible de MgO contenant le mélange naturel des différents isotopes du magnésium nous avons repris l'étude des transitions γ des quatre premiers niveaux excités de ^{25}Mg par la réaction $^{24}Mg(d, p)$ (1).

La réaction $^{24}Mg(d,p)\,^{25}Mg$ nous permet aussi d'atteindre les niveaux d'une énergie supérieure à 1,61 MeV qui ne peuvent pas être étudiés par la radioactivité de ^{25}Na.

Les niveaux d'énergie du ^{25}Mg, ^{26}Mg et ^{27}Mg sont connus par le travail de Endt et autres (8), (9).

Les bilans d'énergie des réactions ^{24}Mg, ^{25}Mg et $^{26}Mg(d, p)$ montrent que les groupes de protons sont enchevêtrés. Cet état de choses rend plus difficile l'étude de la réaction particulière conduisant au ^{25}Mg.

Nous avons discriminé entre les différents groupes de protons au moyen d'absorbants. En utilisant des absorbants de différentes épaisseurs entre la cible et le détecteur des protons et en utilisant d'abord les absorbants les plus épais, nous ne laissons passer que les groupes de protons conduisant aux niveaux les plus bas de ^{25}Mg et donnant lieu à des cascades de rayons γ simples. Nous passons ensuite à des niveaux plus élevés pouvant donner lieu à des transitions plus compliquées. Pour atteindre ce but nous avons procédé comme suit :

Connaissant l'énergie des différents groupes de protons on peut calculer l'absorbant nécessaire pour arrêter complètement les protons. On connaît donc pour chaque absorbant intercalé entre la cible et le détecteur quels sont les groupes de protons que l'on a supprimés. Parmi les groupes qui restent, seuls ceux qui ont une énergie résiduelle suffisante pour donner une impulsion assez grande à la sortie du photomultiplicateur peuvent être comptés en coïncidence. Cette énergie minimum nécessaire au déclenchement du circuit à coïncidence dépend du gain du photomultiplicateur et de tous les circuits associés.

Pour cette expérience l'énergie minimum nécessaire aux protons était de 2 MeV environ. Nous avons utilisé des absorbants en aluminium dont nous pouvions changer les épaisseurs entre 1,57 et 56 mg/cm² par bonds de 1,5 mg/cm² environ.

Le premier absorbant utilisé était de 46,2 mg/cm² et permettait de détecter le groupe de protons allant au premier niveau excité à 0,58 MeV du ^{25}Mg ainsi que les groupes de protons allant jusqu'au niveau à 4,35 MeV du ^{26}Mg de la réaction $^{25}Mg(d, p)\,^{26}Mg$ due à l'isotope ^{25}Mg. D'après le travail de Endt [8], [9] on sait que l'intensité de chacun de ces groupes est environ 10 fois inférieure à celle du groupe de protons conduisant au premier niveau excité de ^{25}Mg. Ceci montre qu'avec cet absorbant on détecte principalement le rayon γ de 600 ± 30 keV qui est dû au ^{25}Mg.

En réduisant successivement l'épaisseur des absorbants, nous avons détecté en plus du rayon γ de 0,600 MeV un rayon γ de 0,370 MeV $\pm$ 30 keV et un autre de 1,01 MeV $\pm$ 30 keV. Ces rayons γ ne peuvent être attribués qu'au ^{25}Mg. Un rayon γ de 0,99 MeV existe dans la réaction $^{26}Mg(d, p)\,^{27}Mg$, mais le bilan d'énergie plus faible de cette réaction fait que ce rayon γ ne peut pas apparaître ici.

En réduisant toujours l'épaisseur des absorbants, nous obtenons des rayons γ de 1,64 MeV $\pm$ 30 keV. Ce rayon γ a une intensité plus faible que celle des autres transitions. Ceci s'explique par le fait que le groupe de protons conduisant à ce niveau a une intensité plus faible que les autres groupes de cette réaction. Nous trouvons également des rayons γ de 1,35, 1,95 et 2,93 MeV (*fig.* 1).

Nous avons vérifié en plaçant le détecteur γ à deux distances différentes que les énergies observées n'étaient pas dues à une sommation de deux rayons γ en coïncidence dans le détecteur γ.

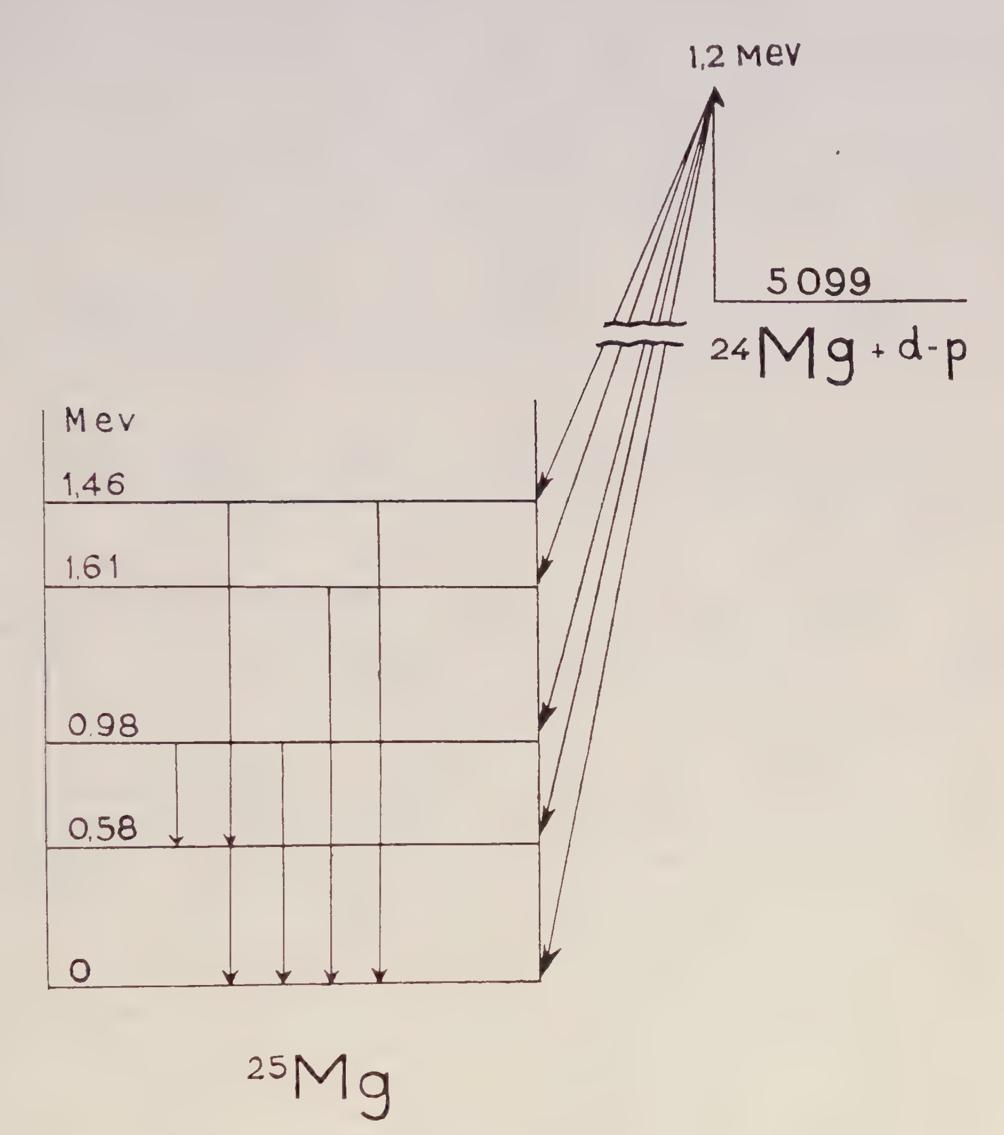


Fig. 1. — Schéma des niveaux et des transitions γ du noyau ^{25}Mg.

Un niveau d'énergie 2,97 MeV existe dans le ^{26}Mg. Cependant le rayonnement correspondant aurait dû être observé avec une intensité comparable parmi les rayons γ de 0,60 MeV du ^{25}Mg pris avec un absorbant de 46 mg/cm² pour les protons. Ceci n'est pas le cas. Nous attribuons donc le rayon γ au ^{25}Mg; les niveaux entre lesquels se fait la transition restant pour le moment incertains.

(*) Séance du 18 mars 1957.

(1) Travail faisant partie d'une thèse présentée par Théo Muller à Strasbourg en 1956.

(2) Kinsey et Bartholomev, *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 901.

(3) Maeder et Staehelin, *Helv. Phys. Act.*, 28, 1955, p. 193.

(4) Gove, Litherland, Paul et Bartholomev, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1649.

(5) Gove, Litherland, Paul et Bartholomev, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, n° 1, 1956, p. 29.

(6) Gove, Bartholomev, Paul et Litherland, *Nuclear Physics*, 2, n° 2, 1956-1957, p. 132.

(7) Nahmias et Yuasa, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 373.

(8) Endt, Haffner et Van Patter, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 518.

(9) Endt, Enge, Haffner et Buechner, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 27.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La cinétique de l'hydrochloration catalytique des oléfines*. Note (*) de MM. **Pierre Leprince** et **Jean Limido**, présentée par M. Paul Pascal.

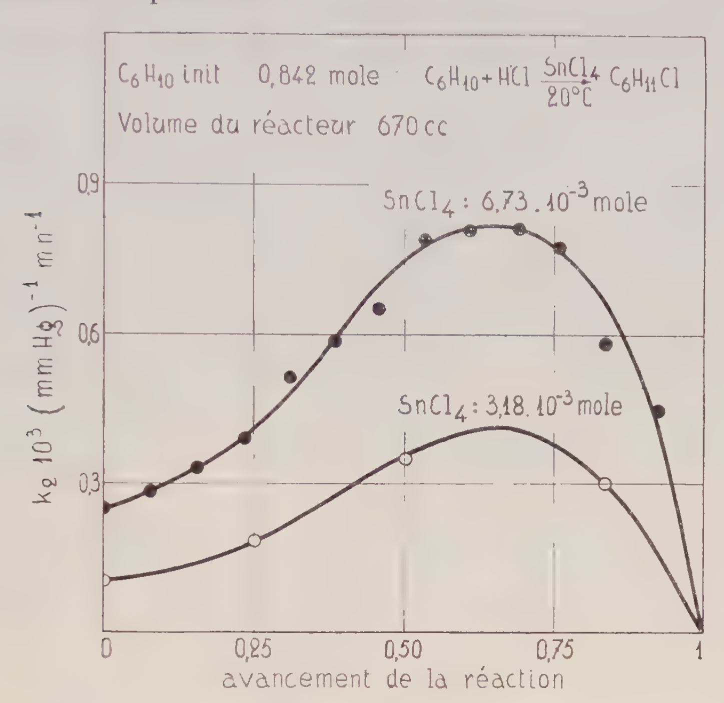
L'hydrochloration du cyclohexène liquide par l'acide chlorhydrique gazeux nécessite l'intervention d'un catalyseur; avec le chlorure stannique la réaction est d'ordre deux par rapport à la pression d'acide chlorhydrique et d'ordre un par rapport au catalyseur.

En phase liquide, les oléfines présentent envers l'acide chlorhydrique sec une réactivité très différente suivant leur structure; certaines, comme l'isobutène, donnent lieu, même à — 78° C, à une réaction spontanée, tandis que la plupart exigent l'intervention d'un catalyseur : parmi ceux-ci les chlorures stanniques et zinciques donnent lieu à la réaction la plus nette.

Dans un travail (1) qui n'a obtenu jusqu'ici aucune confirmation, on rapporte cependant que le cyclohexène donne lieu, lui aussi, à une addition spontanée avec l'acide chlorhydrique. Dans le solvant adopté, on introduit de l'acide chlorhydrique dont la quantité est déterminée différentiellement par pesée et on y ajoute le cyclohexène; la réaction est suivie en titrant l'acide chlorhydrique restant sur des prises prélevées par pipetage. La première prise révèle toujours une chute importante de la concentration en acide chlorhydrique qui n'évolue plus que lentement par la suite. Nous avons effectivement pu reproduire ces expériences; toutefois nous avons remarqué aussi que si l'on modifie quelque peu le mode opératoire, notamment si on laisse par un robinet s'écouler directement la prise dans la solution de fixation on n'observe plus la chute initiale de la concentration en acide chlorhydrique; elle paraît bien provenir des pertes pendant le transvasement.

De plus, lorsqu'on admet une atmosphère d'acide chlorhydrique sur du cyclohexène soumis à une agitation violente, on ne constate plus, après la diminution de pression brusque due à la dissolution d'une fraction du gaz, aucune modification du système. Par contre, lorsqu'on y ajoute des

catalyseurs, il se produit, conformément aux résultats généralement rapportés, une réaction rapide ([2]). On peut, en admettant l'acide chlorhydrique par charges successives, transformer totalement le cyclohexène avec un rendement quantitatif.



L'hydrochloration du cyclohexène répond à une cinétique particulièrement nette, qui paraît de nature à éclairer le mécanisme de l'action catalytique du chlorure stannique. Les résultats présentés dans le tableau I montrent que la réaction répond rigoureusement à un ordre deux par rapport à l'acide chlorhydrique; d'autre part, elle est d'ordre un par rapport au chlorure stannique (tableau II).

Tableau I. — *Hydrochloration du cyclohexène par le chlorure stannique.*

I*a*. — *Ordre par rapport à l'acide chlorhydrique dans le cyclohexène pur.*

C_6H_{10} : 0,842 mole; Cl_4Sn : $6,73.10^{-3}$ mole.
Volume du réacteur : 670 cm³; T : 20° C.

P (mm Hg)	632	480	386	323	277	343	176	57
t (mm)	0	2	4	6	8	10	16	62
$k_2.10^3$		0,250	0,254	0,252	0,257	0,253	0,260	0,258

I*b*. — *Ordre par rapport à l'acide chlorhydrique dans un mélange cyclohexène-monochlorocyclohexane.*

C_6H_{10} : 0,517 mole; $C_6H_{11}Cl$: 0,325 mole; Cl_4Sn : $6,73.10^{-3}$.

P (mm Hg)	666	418	298	230	188	161	106	40
t (mm)	0	2	4	6	8	10	17	50
$k_2.10^3$	–	0,445	0,481	0,491	0,485	0,446	0,460	0,471

TABLEAU II. — *Ordre par rapport au catalyseur.*

$SnCl_4$ (mol/l)........	0,0791	0,0989	0,1978	0,2867	0,3956
$k_2.10^3$..............	0,255	0,340	0,610	1,06	1,28
$k_2.10^3/Cl_4Sn$ (*).....	3,22	3,44	3,08	3,70	3,24

(*) Cette valeur de la constante correspond, pour une atmosphère d'acide chlorhydrique et une concentration en chlorure stannique de 1 mole/l, à une vitesse de 0,0815 mole/mn.

Ces ordres se maintiennent jusqu'en fin de réaction. Cependant la constante de vitesse présente, au cours de la transformation du cyclohexène, un maximum qui résulte vraisemblablement de divers facteurs, notamment du changement de solubilité de l'acide chlorhydrique, de modifications des propriétés du milieu, particulièrement de ses propriétés diélectriques, et enfin de l'épuisement du réactif de base (*figure*).

Cette cinétique suggère l'intervention de l'acide chlorostannique comme forme catalytique active [3]; cependant en fin de réaction de chaque charge on ne titre plus d'acide chlorhydrique.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) S. F. O'CONNOR, L. H. BALDINGER, R. R. VOGT et G. F. HENNION, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1454.

(2) J. J. LEENDSERTE, H. I. WATERMAN et A. C. TER POORTEN, *Rec. trav. Chim.*, 54, 1935, p. 246.

(3) P. LEPRINCE et J. C. JUNGERS, *Comptes rendus*, 25, 1956, p. 2071.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine et Oise.*)

POLARIMÉTRIE. — *L'action des sels des métaux alcalins sur la vitesse de mutarotation du glucose.* Note de M. **JACQUES NICOLLE** et Mme **FEIGA WEISBUCH**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes recherches, relatives à l'action de certains sels sur la mutarotation des oses, en vue d'applications biologiques, nous avons obtenu des résultats intéressants avec ClNa, ClK, ClLi (1), (2), (3). C'est pourquoi nous avons décidé d'entreprendre systématiquement l'étude de l'action des sels des métaux alcalins en présence de glucose en solution dans l'eau.

Pour pouvoir recouper nos informations précédentes nous avons pris des solutions moléculaires (M et 4M) et nous avons calculé les constantes suivantes :

K_1 : constante de mutarotation dans l'eau; K'_1 : constante de mutarotation dans l'eau renfermant un sel. Nous donnons dans le tableau les valeurs du rapport de K_1/K'_1.

		1/4 M	$\frac{K_1}{K'_1}$		M	$\frac{K_1}{K'_1}$
Cl Li	soit	16,98 %	1,5	soit	4,24 %	1,2
Cl Na	»	23,40 »	2,5	»	5,85 »	1,4
Cl K	»	29,84 »	2,4	»	7,46 »	1,4
Cl Rb	»	48,36 »	2,7	»	12,09 »	1,5
Cl Cs	»	67,32 »	2,4	»	16,83 »	1,4

Nous avons ensuite, dans trois cas remplacé Cl par Br et dans un cas par NO_3 comme il est indiqué ci-dessous :

		4 M.	$\frac{K_1}{K'_1}$.		M.	$\frac{K_1}{K'_1}$.
Br Li	soit	34,72 %	1,3	soit	8,68 %	1,0
Br Na	»	41,16	2,4	»	10,29	1,4
Br K	»	47,96	2,6	»	11,99	1,4
NO_3 Na	»	34,00	2,0	»	8,50	1,3

Comme contre épreuve nous avons continué nos expériences avec certains alcalino-terreux :

		3 M(4).	$\frac{K_1}{K'_1}$.		2 M(4).	$\frac{K_1}{K'_1}$.		M.	$\frac{K_1}{K'_1}$.
Cl_2 Mg	soit	28,59 %	0,89	soit	19,06 %	0,88	soit	9,53 %	0,82
Cl_2 Ba			–		–	–	»	20,84	1,07
Br_2 Mg		–	–	soit	36,82	1,05	»	18,41	1,00
Br_2 Ba		–	–	»	59,43	1,05	»	29,72	1,00

De ce qui précède, nous pouvons donc, remarquer, que les sels utilisés, des métaux alcalins donnent pour une concentration moléculaire égale un ralentissement pratiquement du même ordre ; par contre les sels des alcalino-terreux pratiqués sont pour une même concentration moléculaire, ou sans action ou légèrement accélérateurs de la mutarotation dans nos conditions expérimentales.

(1) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1340.

(2) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **242**, 156, p. 1010.

(3) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 842.

(4) Des expériences n'ont pu être réalisées pour certaines proportions pour des raisons de non solubilité.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Rôle de la structure et de l'atmosphère sur la cinétique du frittage du fer carbonyle.* Note de M. **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le frittage du fer en phase γ (de 910 à 1000°C) est beaucoup plus lent qu'en phase α en raison de l'existence d'un seul mécanisme d'autodiffusion en volume et de l'absence du mécanisme d'autodiffusion intergranulaire. En outre, le rôle de l'atmosphère de frittage est précisé en comparant les vitesses de retrait observées en phase α sous hydrogène et sous vide élevé (2 à 5.10^{-6} mm Hg).

La mesure continue du retrait au cours du frittage du fer en condition isotherme nous avait montré [1] que plusieurs mécanismes concourraient à l'élimination des pores lors de traitements en phase α. Nous avions en outre constaté [2] que le fait de passer en phase γ diminuait considérablement la vitesse de retrait. Il était donc intéressant de déterminer si ce ralentissement était attribuable à des mécanismes différents de ceux suggérés par l'analyse dilatométrique en phase α.

C'est pourquoi nous avons tenté de mesurer les chaleurs d'activation du frittage par dilatométrie isotherme effectuée à diverses températures en phase γ. Nous avons utilisé la même poudre de fer ex-carbonyle très pure ($C = 0{,}005\ \%$; $N_2 = 0{,}01\ \%$; $O_2 = 0{,}10\ \%$), comprimée à froid sous 3 t/cm². En raison des faibles retraits observés en γ, nous avons employé des échantillons de 20 mm de long dont les variations de dimensions étaient amplifiées 300 ou 200 fois suivant que la durée du frittage était de 24 ou 60 h.

La figure 1 rassemble les courbes de retrait isothermes obtenues entre 910 et 1 000° C. Cette limite est imposée par le risque de voir fluer l'appareillage en silice du dilatomètre au-dessus de 1 000°. L'interprétation de ces courbes par la méthode décrite précédemment [3] conduit à *un seul type d'équation reliant le retrait* L *au temps t de frittage isotherme*, soit :

$$L - L_0 = K(t - t_0)^n, \qquad \text{avec} \quad n = \frac{2}{5},$$

L_0 et t_0 étant les coordonnées de l'origine fictive des courbes.

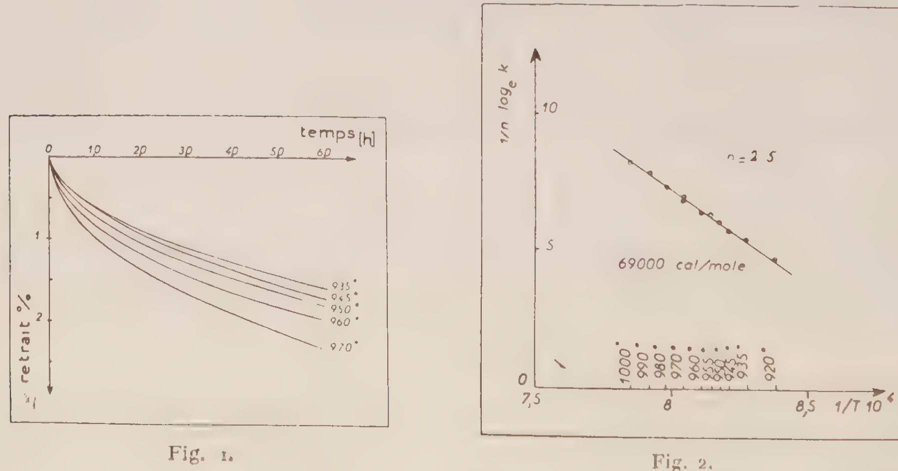


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures du domaine γ; pression de compression 3 t/cm²; atmosphère hydrogène.

Fig. 2. — Chaleur d'activation du frittage dans le domaine γ.

Les différentes valeurs de $1/n \log_e K$ portées en fonction de $1/T$ donnent une seule droite dont la pente mesure la chaleur d'activation du méca-

nisme du frittage (*fig.* 2). Il est remarquable que cette chaleur d'activation soit égale à 69 000 cal/mole, sensiblement du même ordre de grandeur que celle trouvée pour l'un des stades du frittage isotherme en α, où nous avions conclu à un mécanisme d'autodiffusion en volume. De même, cette valeur est tout à fait comparable à celle mesurée dans le domaine γ par les radiotraceurs sur le fer massif ([4]), ([5]).

Ce résultat montre que le frittage en γ, du moins de 910 à 1000° ne met en jeu qu'un seul mécanisme : l'autodiffusion en volume. Si l'on admet, d'après les mesures directes par traceurs ([4]), ([5]), que le coefficient d'autodiffusion en volume en γ est beaucoup plus faible que celui observé en α, on s'explique le ralentissement considérable du retrait en γ. En outre, l'absence d'un mécanisme d'autodiffusion intergranulaire, comme nous l'avions observé en α, est une deuxième raison du faible retrait en γ. Ceci est confirmé par la persistance de très gros pores, observés au microscope *quelle que soit la durée du frittage en* γ.

Outre le facteur structural, une autre variable importante est la nature de l'atmosphère de frittage. Nous avons donc comparé la cinétique du frittage sous hydrogène pur, étudiée précédemment ([1]), à celle du frittage réalisé sous vide poussé. Nous avons utilisé des échantillons de 10 mm de long comprimés à froid sous 3 t/cm² et frittés en condition isotherme dans un dilatomètre Chévenard fonctionnant sous un vide de 2 à 5.10^{-6} mm Hg.

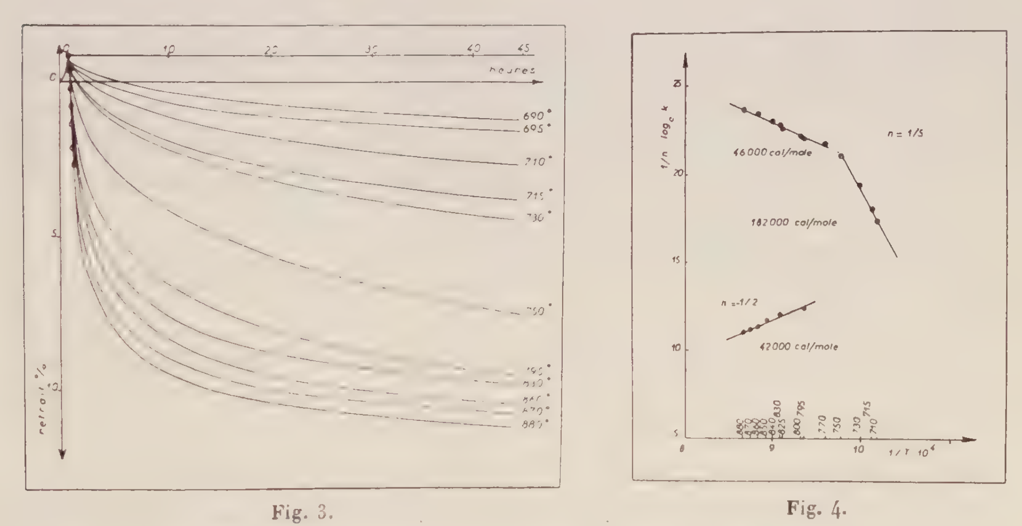


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures du domaine α; pression de compression 3 t/cm², vide poussé.

Fig. 4. — Chaleurs d'activation correspondant aux stades définis par les lois en $n = 1/5$ et $n = -1/2$ des courbes de la figure 3.

La figure 3 rassemble les courbes de retrait obtenues pour 48 h de frittage à des températures comprises entre 700 et 880° C. On constate tout d'abord

que l'importance du retrait sous vide diminue rapidement lorsqu'on abaisse la température; il n'y a pratiquement plus de retrait en dessous de 700° C alors que sous hydrogène on peut fritter en dessous de 600° C. L'analyse des courbes de retrait donne les résultats suivants :

a. Entre 710 et 800° C, les courbes de retrait sont définies par une seule équation du type

$$L - L_0 = K(t - t_0)^n, \qquad \text{avec} \quad n = \frac{1}{5}.$$

b. entre 800 et 880° C, le début des courbes obéit à la loi précédente, et la fin des courbes est définie par une équation du type :

$$L = L_\infty - K t^{n'}, \qquad \text{avec} \quad n' = -\frac{1}{2}.$$

Le diagramme $1/n \log_e K$ en fonction de $1/T$ permet de tracer divers segments de droite (*fig.* 4) dont les pentes donnent les chaleurs d'activation *toutes supérieures à celles mesurées par frittage sous hydrogène.*

Cette étude du frittage sous vide montre donc de façon très claire le rôle prépondérant joué par l'atmosphère de traitement. Sous hydrogène le frittage est facilité par deux faits : réduction des films d'oxyde superficiels qui freinent le début du frittage, et élimination facile de l'hydrogène occlus dans les pores par diffusion de ce gaz vers l'extérieur. Sous vide au contraire, il n'y a pas réduction des oxydes superficiels de la poudre, et quelle que soit la pression limite du vide, il persiste toujours dans les pores un certain volume de gaz, comme l'oxygène et l'azote, qui n'ont pas la possibilité de s'éliminer par diffusion.

(1) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 427.
(2) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 409.
(3) G. Cizeron et P. Lacombe, *Rev. Metall.*, 52, 10, 1955, p. 771.
(4) C. Birchenall et R. Mehl, *J. Metals*, **188**, 1950, p. 144.
(5) F. S. Buffington, L. D. Bakalar et M. Cohen, *The Physics of Powder Metallurgy*, W. E. Kingston, 1951, p. 99.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines, Paris.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Le calcul non empirique des constantes de force et des dérivés du moment dipolaire.* Note de M. **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le procédé qu'on utilise normalement pour calculer les constantes de force consiste à calculer l'énergie de la molécule pour plusieurs configurations nucléaires et à déterminer ensuite les dérivées secondes par des méthodes numériques. Ce procédé est cependant critiquable si le nombre des points

utilisés n'est pas assez élevé; il est, de plus, peu pratique lorsque, en changeant les positions des noyaux, on détruit la symétrie de la molécule. On se propose donc de développer d'autres méthodes résultant de la dérivation directe des équations qui déterminent l'énergie de la molécule. Deux types d'approximation ont été utilisés : l'approximation du champ self-consistent (CLOA-CSC) et la méthode de l'interaction de configuration (IC).

a. L'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et du champ self-consistent (*CLOA-CSC*). — Il est commode de partir de l'équation suivante :

$$(1) \qquad E = 2\sum_{ist} c_{is}c_{it}H_{st} + \sum_{ijstuv} c_{is}c_{it}c_{ju}c_{jv}(2I_{stuv} - I_{sutv}) + \sum_{ab}\frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

qui donne l'énergie de la molécule dans l'approximation CLOA-CSC ([1]). Les symboles ont la signification suivante; les c_{is} sont les coefficients des orbitales atomiques χ_s dans l'orbitale moléculaire φ_i; les H_{st} et I_{stuv} sont respectivement les intégrales monoélectroniques $\int \chi_s(1)H^c(1)\chi_t(1)\,d\tau$ $\left(H^c\right.$ étant égal à $\left.-(1/2)\Delta - \sum(1/r_j)\right)$ et les intégrales biélectroniques

$$\int \chi_s(1)\chi_t(1)r_{12}^{-1}\chi_u(1)\chi_v(1)\,d\tau_1\,d\tau_2;$$

les R_{ab} sont les distances internucléaires et les Z_a les charges des noyaux. Étant donnée la définition des constantes de force comme dérivées secondes de l'énergie par rapport aux distances internucléaires, le problème consiste à trouver les quantités $\partial^2 E/\partial R_{ab}^2$ et $\partial^2 E/\partial R_{ab}\partial R_{cd}$. Si l'on désigne par l'indice x la dérivation par rapport à l'un de ces paramètres, on obtient

$$(2) \qquad E^x = \sum_{ist} c_{is}c_{it}\left[2(H_{st}^x - \varepsilon_i S_{st}^x) + \sum_{juv} c_{ju}c_{jv}(2I_{stuv}^x - I_{stuv}^x)\right] - \sum_{ab}\frac{R_{ab}^x}{R_{ab}^2}Z_a Z_b$$

ε_i étant l'énergie de l'orbitale φ_i. Il est important que les dérivées des coefficients n'interviennent pas dans cette formule; c'est une conséquence des équations du champ self-consistent qui déterminent les coefficients c_{is}. Si l'on a choisi les distances internucléaires correctement, les $\partial E/\partial R_{ab}$ doivent être nulles pour chaque *ab*, ce qui représente un contrôle supplémentaire des résultats obtenus par la méthode CLOA-CSC.

Pour obtenir les dérivées secondes, il faut dériver les expressions (2) une nouvelle fois, soit par rapport au même paramètre, soit par rapport à un autre. On s'aperçoit cependant facilement que dans les expressions E^{xx} et E^{xy} les dérivées premières des coefficients c_{is} et des énergies des orbitales ne disparaissent pas; il est donc indispensable de les calculer également. Les résultats

sont les suivants :

$$(3)\quad E^{xx}=\sum_{ist} c_{is}c_{it}\Big[2(H^{xx}_{st}-\varepsilon_i S^{xx}_{st})+\sum_{juv} c_{ju}c_{jv}(2I^{xx}_{stuv}-I^{xx}_{sutv})\Big]-2\sum_{ist} c_{is}c_{it}\varepsilon^x_i S^x_{st}$$
$$+4\sum_{st} c^x_{is}c_{it}\Big[H^x_{st}-\varepsilon_i S^x_{st}+\sum_{juv} c_{uj}c_{jv}(2I^x_{stuv}-I^x_{sutv})\Big]+\sum_{ab}\frac{2R^{x2}_{ab}-R_{ab}R^{xx}_{ab}}{R^3_{ab}}Z_aZ_b.$$

Une formule analogue est valable pour E^{xy}. Les dérivées des coefficients et des énergies orbitales sont données par les expressions suivantes :

$$(4)\quad \varepsilon^x_i=\sum_{st} c_{is}c_{it}(H^x_{st}-\varepsilon_i S^x_{st})$$
$$+\sum_{st} c_{is}c_{it}\Big[\sum_{juv} c_{ju}c_{jv}(2I^x_{stuv}-I^x_{sutv})+2c^x_{ju}c_{jv}(2I_{stuv}-I_{sutv})\Big],$$

$$(5)\quad c^x_{ka}=-\frac{1}{2}\sum_{st} c_{ka}c_{ks}c_{kt}S^x_{st}+\sum_{ist}{}'\frac{c_{ia}c_{is}c_{it}}{\varepsilon_u-\varepsilon_i}(H^x_{st}-\varepsilon_i S^x_{st})$$
$$+\sum_{ist}{}'\frac{c_{ia}c_{is}c_{it}}{\varepsilon_u-\varepsilon_i}\Big[\sum_{juv} c_{ju}c_{jv}(2I^x_{stuv}-I^x_{sutv})+2c^x_{ju}c_{jv}(2I_{stuv}-I_{sutv})\Big].$$

Les équations (5) représentent le système des équations linéaires non homogènes qui déterminent les c^x_{ka}. Il peut être résolu par une méthode d'itérations. Étant donné que l'approximation de Hückel donne déjà des coefficients assez proches des coefficients self-consistents, on peut commencer l'itération en négligeant les termes contenus dans la dernière somme.

Les dérivées des intégrales intervenant dans (1)-(5) peuvent être calculées, soit en dérivant les formules analytiques, soit par des méthodes numériques.

Le calcul des dérivées du moment dipolaire est simple, les dérivées des coefficients une fois connues. On obtient la formule suivante :

$$(6)\quad \vec{M}^x=\sum_{ist} c_{is}c_{it}\vec{M}^x_{st}+2\sum_{ist} c^x_{is}c_{it}\vec{M}_{st}+\sum_a Z_a\vec{R}^x_a,$$

les $\vec{M}_{st}$ représentant les intégrales $\int \chi_s(1)\vec{R}_1\chi_t(1)\,d\tau_1$ et les $\vec{R}_a$ indiquant les positions des noyaux.

b. L'approximation de l'interaction de configuration (IC). — Pour obtenir les constantes de force dans cette approximation, on procède selon les mêmes lignes que dans le cas du champ self-consistent. On part de nouveau de l'expression de l'énergie :

$$(7)\quad E_i=\sum_{st} d_{is}d_{it}X_{st};$$

les d_{is} sont les coefficients du développement de la fonction d'onde Ψ_i en une somme de déterminants Φ_s et les X_{st} les intégrales $\int \Phi_s H\Phi_t\,d\tau$. Si l'on dérive

cette expression deux fois par rapport aux distances internucléaires en tenant toujours compte des équations séculaires, on parvient à la formule suivante pour E_i^{xx} :

$$(8)\quad E_i^{xx}=\sum_{st} d_{is} d_{it} X_{st}^{xx}+\sum_{u} \frac{2}{E_i-E_u}\left[\sum_{st} d_{is} d_{ut} X_{st}^{x}\right]^2+\sum_{ab} \frac{2 R_{ab}^{x2}-R_{ab} R_{ab}^{xx}}{R_{ab}^{3}} Z_a Z_b.$$

Une expression analogue est valable pour E^{xy}. La formule (8) a une forme très simple. Il faut, cependant, tenir compte du fait que les éléments de matrice X_{st}^{xx} et X_{st}^{x} dépendent des dérivées des coefficients des orbitales sur lesquelles les déterminants sont construits. Il est donc pratique d'utiliser les orbitales de symétrie où les dérivées des coefficients sont faciles à calculer, plutôt que les orbitales self-consistentes.

Pour les dérivées du moment dipolaire, on obtient une expression semblable à (6).

(¹) On utilise partout les unités atomiques.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption physique sur le nickel de Raney*. Note de MM. **Bernard Delmon** et **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

Le nickel de Raney adsorbe physiquement en quantité relativement importante les constituants de la phase liquide avec laquelle il est en contact. Cette adsorption sélective suit la formule de Langmuir et est sans rapport avec la chimisorption étudiée par des méthodes cinétiques.

Si l'on met en contact du nickel de Raney et un mélange de deux liquides, on constate un changement dans les proportions du mélange réactionnel dû à l'adsorption préférentielle de l'un des produits. Cette adsorption est rapide et, sous bonne agitation, l'équilibre d'adsorption est atteint en moins d'une dizaine de secondes.

Une série de mesures nous a permis d'évaluer l'importance du phénomène. Pour cela, le nickel de Raney préparé suivant la méthode habituelle était d'abord lavé soigneusement par le corps utilisé en proportion majeure (le solvant) : dans le cas d'un solvant hydrocarboné nous avons en effet constaté qu'un lavage insuffisant modifiait considérablement l'isotherme d'adsorption aux faibles concentrations en *soluté*. A une certaine quantité de nickel et de solvant on ajoute une quantité connue de soluté. L'analyse du mélange après agitation donne la quantité de soluté adsorbée.

Il est nécessaire de tenir compte du volume de solvant entraîné par le nickel. A partir de la densité apparente de la masse constituée par le nickel et le solvant entraîné (¹), et en supposant aux particules de nickel de Raney une densité de

8,9, on calcule le poids réel de nickel et le volume du solvant entraîné (*cf.* tableau, colonnes 2 et 3).

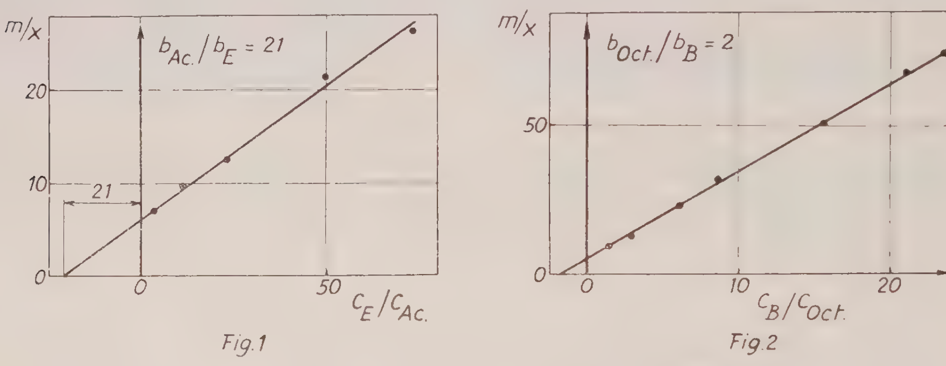
On constate que la formule d'adsorption de Langmuir représente d'une manière satisfaisante les expériences : le poids x_A de soluté adsorbé est proportionnel à la quantité m de nickel et à la fraction de surface couverte par les molécules du soluté

$$x_A = k_A m \sigma_A = k_A m \frac{b_A c_A}{b_A c_A + b_B c_B},$$

d'où

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_A} \frac{b_B}{b_A} \frac{c_B}{c_A},$$

où b_A et b_B sont les coefficients d'adsorption, et c_A et c_B les concentrations à l'équilibre du soluté A et du solvant B dans la phase liquide.



Adsorption physique sur nickel de Raney

Les figures 1 et 2 montrent les résultats obtenus dans deux cas : celui de l'acétone en solution dans l'eau, et celui de l'octane dans le benzène.

Le tableau donne les valeurs des coefficients d'adsorption relatifs observés.

Solvant.	Solvant entraîné (ml/g de solv.+nickel).	Poids réel de nickel (g/g de solv.+nickel).	Soluté.	$\frac{b_{\text{soluté}}}{b_{\text{solvant}}}$ (20° C.).	$k_{\text{soluté}}$.
Eau	0,47	0,53	Acétone	21	0,32
Alcool isopropylique	0,49	0,61	Acétone	3	0,36
Isooctane			Octène-2	5	0,40
			Cyclohexène	2	0,40
			Benzène	1,7	0,40
Benzène	0,57	0,49	Isooctane	0,7	0,42
			n-octane	2	0,36
			Cyclohexane	1,1	0,42
			Méthyléthylcétone	1,8	0,30
			Alcool butylique	(8)	

On remarquera que le produit des deux rapports $b_{\text{isooctane}}/b_{\text{benzène}} = 1,7$ et $b_{\text{benzène}}/b_{\text{isooctane}} = 0,7$ est bien égal à l'unité aux erreurs expérimentales près. La formule de Langmuir est donc vérifiée dans tout le domaine de concentration exploré s'étendant de 0 à 50 % en volume de soluté.

Des essais de séparation par chromatographie sur une colonne de nickel de Raney nous ont d'ailleurs permis de retrouver qualitativement les grandeurs relatives des coefficients d'adsorption de l'eau, de l'alcool isopropylique et de l'acétone d'une part, et d'autre part de l'isooctane et de l'octène.

Dans le cas de l'alcool butylique en solution dans le benzène la formule de Langmuir n'est plus vérifiée, et le rapport apparent $b_{\text{butanol}}/b_{\text{benzène}}$ passe de 8 à 1 lorsque la concentration en butanol augmente.

Dans les expériences mettant en œuvre les oléfines ou des cétones on s'est assuré qu'aucune hydrogénation appréciable par l'hydrogène retenu sur le nickel ne pouvait se produire dans la durée des expériences. Dans le cas du cyclohéxène une légère réaction d'échange donnant benzène et cyclohéxane était difficile à éviter.

L'adsorption étudiée présente le caractère d'une adsorption *physique*, son énergie d'activation est certainement faible puisqu'elle se produit rapidement. La température ne semble pas avoir d'influence notable sur cette adsorption.

Les valeurs du tableau indiquent que cette adsorption a une sélectivité faible, mais qu'elle affecte un volume non négligeable de liquide.

En effet à saturation ($\sigma_{\text{A}} = 1$) 1 g de nickel peut adsorber 0,4 g de substance liquide $k_{\text{A}} \simeq 0,4$; c'est-à-dire que la phase adsorbée physiquement comprend une partie importante du liquide que le nickel emprisonne lorsqu'il a décanté.

Dans le cas de l'acétone en solution dans l'eau par exemple, les valeurs du tableau, colonnes 2 et 3, indiquent que le nickel entraîne 0,9 ml de liquide par gramme de nickel, alors qu'à saturation on a $x/m = k_{\text{A}} = 0,32$, c'est-à-dire que 1 g de nickel adsorbe physiquement un peu plus de 0,3 ml d'acétone.

Si l'on admet pour le nickel de Ramey une surface spécifique de 50 m^2/g (2), on peut estimer à une dizaine de couches moléculaires au moins l'importance de la phase adsorbée physiquement.

Les valeurs de k obtenues sont fortement affectées par la méthode de préparation du nickel, qui peut conduire à l'élimination de particules fines lors du lavage.

Il résulte de ces résultats que lors d'une réaction difficile demandant la mise en œuvre d'une quantité importante de nickel de Raney, une fraction notable des réactifs ou des produits pourra être retenue par celui-ci et ainsi soustraite à une analyse éventuelle.

Enfin les rapports des coefficients d'adsorption physiques ainsi déterminés sont sans rapport avec les coefficients d'adsorption chimiques obtenus dans les études cinétiques des réactions catalysées par le nickel (3), (4).

(1) E. de Ruiter et J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **58**, 1949, p. 210.
(2) H. A. Smith et J. F. Fuzek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 229.
(3) C. Thonon et J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 58, 1949, p. 331.
(4) G. Limido et J. Gravitz, *Bull. Soc. Chim. France*, **21**, 1954, p. 42.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison (Seine-et-Oise.)*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *La cinétique de la chloration catalytique de l'anhydride acétique.* Note de MM. **Jean Lepage** et **Joseph-Charles Jungers**, présentée par M. Paul Pascal.

Sous l'action de l'iode, du chlorure stannique et du chlorure ferrique, l'anhydride acétique subit de la part du chlore moléculaire une attaque qui répond à une cinétique formelle particulièrement simple; dans les trois cas, la transformation est d'ordre un par rapport au catalyseur et d'ordre zéro par rapport au chlore.

Dans un travail effectué antérieurement dans ce laboratoire, H. Van Looy (1) a observé que l'attaque du chlore moléculaire sur l'anhydride acétique, catalysée par l'iode agissant sous forme de ICl, répondait à une cinétique particulièrement simple bien qu'elle se produise suivant une stoechiométrie assez complexe. L'introduction du chlore dans le groupement méthyle suppose en effet la formation complémentaire d'une molécule d'acide chlorhydrique qui réagit sur la fonction anhydride pour donner naissance à une molécule d'acide organique et à une molécule de chlorure d'acide; dans sa période initiale, en présence d'un large excès d'anhydride, la transformation peut donc s'écrire :

$$(CH_3CO)_2O + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCO-O-OCCH_3 + ClH,$$
$$ClH + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3COCl.$$

Avec l'iode comme catalyseur, l'acide et le chlorure d'acide formés ne présentent envers le chlore qu'une réactivité négligeable par rapport à celle de l'anhydride acétique qui subit seul la substitution.

La transformation est d'ordre un par rapport au catalyseur et d'ordre zéro par rapport au chlore. Cette cinétique présente une analogie marquée avec celle de l'halogénation des cétones catalysée par les acides et les bases. On admet que celle-ci se produit en deux étapes : la première, relativement lente, est la formation, catalysée par les ions H^+ ou OH^-, d'une forme intermédiaire, qui, dans la seconde étape, subit une captation rapide par l'halogène.

Comme dans le cas de l'anhydride acétique on n'a pas identifié de forme intermédiaire, il était indiqué, pour obtenir un complément d'information sur le mécanisme de cette chloration, d'étudier le comportement de cata-

lyseurs de caractère différent. Nos expériences ont été effectuées sur l'anhydride pur auquel on ajoute successivement des charges de chlore suffisante pour en transformer de 1 à 3 % seulement; on peut aussi, au cours des charges successives, étudier l'influence du taux de transformation sur la cinétique de la réaction.

Les mesures relatives à la première charge sont présentées dans les tableaux I et II qui se rapportent à l'action du chlorure ferrique et du chlorure stannique respectivement. On constate que la transformation répond dans les deux cas à la cinétique formelle déjà observée pour la catalyse par l'iode. Les constantes de vitesse à 20° C pour une mole de catalyseur sont de 2,84 mol/mn pour Cl_3Fe, de 0,32 mol/mn pour Cl_5Sn, qu'il faut comparer à 1,8 mol/mn pour I_2.

Il y a lieu de noter aussi que dans tous les cas la vitesse ne prend sa valeur de régime qu'après la transformation d'une quantité de chlore sensiblement équivalente à la quantité du corps employé comme catalyseur ([2]).

Les tableaux I *c* et II *c* illustrent l'évolution de la vitesse au cours de la réaction.

Chloration catalytique de l'anhydride acétique.

I. — Catalyse par le chlorure ferrique (T : 18°C).

a. Ordre par rapport au chlore.

$[Cl_3Fe] = 0,72.10^{-3}$ mol/l.

Temps (mn)	0	8	16	24	32	40	48
$[Cl_2]$ en mol/l	0,105	0,0885	0,0725	0,0555	0,0390	0,0225	0,0066
$k'_0.10^3$ en mol Cl_2/mn	–	2,07	1,98	2,08	2,08	2,02	1,9

b. Ordre par rapport au chlorure ferrique.

$[Cl_3Fe]$ mol/l$.10^3$	0,72	1,44	2,16	2,88	3,54
$k'_0.10^3$	2,04	4,00	6,16	7,60	9,60
$k'_0/[Cl_3Fe]$	2,83	2,76	2,87	2,64	2,74

c. Variation de la vitesse au cours de la réaction.

$[Cl_3Fe] = 2,3.10^{-3}$ mol/l.

Mol Cl_2/mol $(CH_3CO)_2O_{initial}$	0	0,023	0,049	0,061	0,100
$k'_0/[Cl_3Fe]$	2,70	1,64	1,08	0,78	0,54

II. — Catalyse par le chlorure stannique.

a. Ordre par rapport au chlore.

$[Cl_4Sn] = 0,0288$ mol/l.

Temps (mn)	0	6	11	10,5	28	34	38,5
$[Cl_2]$ en mol/l	0,356	0,300	0,254	0,176	0,099	0,043	0,026
$k'_0.10^3$ en mol Cl_2/mn	–	9,15	9,22	9,17	9,04	9,28	8,95

b. Ordre par rapport au catalyseur.

[Cl_4Sn] mol/l.	0,0145	0,0288	0,0386	0,0610	0,0815
$k'_0 . 10^3$	4,56	9,15	12,0	19,3	26,0
k'_0/[Cl_4Sn]	0,32	0,32	0,31	0,32	0,31

c. Variation de la vitesse au cours de la réaction.

[Cl_4Sn] = 0,0530 mol/l.

Mol Cl_2/mol $(CHCO)_2O_{initial}$	0	0,045	0,090	0,170	0,220	0,360
k'_0/[Cl_4Sn]	0,32	0,34	0,36	0,35	0,31	0,19

Les courbes 1 et 2 des figures 1 et 2, obtenues en ajoutant initialement des quantités croissantes de chlorure d'acétyle ou d'acide acétique à l'anhydride, indiquent que le premier manifeste envers tous les catalyseurs une influence favorable, tandis que le second exerce au contraire une action

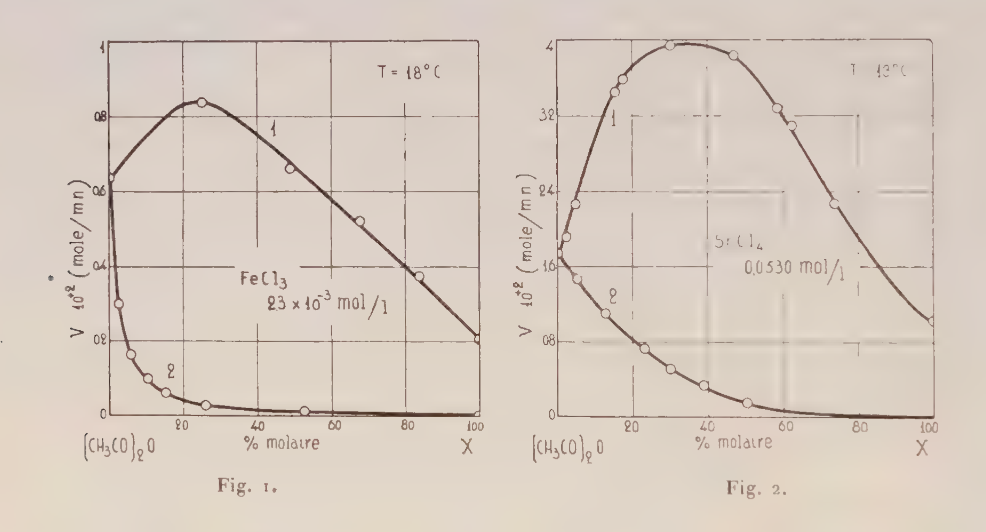


Fig. 1. Fig. 2.

inhibitrice marquée. Ces faits permettent de comprendre l'action des produits sur l'allure de la réaction.

On voit donc que, malgré sa cinétique simple, la réaction est influencée par de nombreux facteurs, mais l'analogie manifeste qui apparaît dans l'action de catalyseurs de nature différente traduit vraisemblablement une identité du mécanisme chimique dans les trois cas.

(1) *Thèse*, Louvain, 1951.

(2) P. Leprince et J. C. Jungers, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2071.

(*Laboratoire de Chimie-physique, Louvain, Belgique.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la caractérisation et le dosage de l'acide acétique, par la méthode de Duclaux*. Note (*) de M. **Jean Soleil** et Mlle **Geneviève Hirt**, présentée par M. René Fabre.

Nous montrons que l'identification et le dosage de l'acide acétique, effectués selon la technique de Duclaux, ne présentent pas les garanties souhaitables. Le procédé ne donne pas de résultats reproductibles, il fournit qualitativement des conclusions souvent inexactes et quantitativement des chiffres erronés.

La méthode de détermination qualitative et quantitative des acides volatils, mise au point par Duclaux [1] en 1865, a fait l'objet de critiques variées, en particulier de la part de M. Jaulmes et de ses élèves [2], [3], [4], [5], [6], qui lui ont consacré de nombreuses études.

Au cours de recherches sur des solutions d'acide acétique où nous avons dû employer la technique de Duclaux, nous avons été, à notre tour, frappés par l'inconstance et l'irrégularité des résultats obtenus.

Ceux-ci nous permettent de préciser :

1° que la méthode de Duclaux n'offre pas de garanties de fidélité, car elle ne fournit pas de résultats reproductibles;

2° qu'elle conduit à conclure, dans 40 % des cas, à l'existence de mélanges d'acides, alors qu'il s'agit d'un acide seul (l'acide acétique dans nos expériences);

3° que lorsqu'on utilise les rapports de distillation, pour calculer l'acidité totale du liquide en expérience, les chiffres trouvés sont entachés d'une erreur par excès de 10 à 12 %.

Nous avons opéré sur des solutions titrées d'acide acétique à 0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,25, 1,50, 1,75 et 2 % en effectuant quatre distillations, toujours dans les mêmes conditions, pour chacune des concentrations indiquées ci-dessus.

Résultats expérimentaux.

	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
Solution d'acide acétique à 1,25 %.										
Acide acétique (Duclaux)...	7,4	15,2	23,4	32,0	40,9	50,5	60,6	71,9	84,4	100
1re opération..........	7,4	15,3	23,6	32,2	41,2	50,8	61,2	72,4	85,1	100
2e »	7,3	15,2	23,4	31,9	40,4	50,4	60,8	72,0	84,7	100
3e »	7,4	15,4	23,7	32,3	41,4	51,1	61,5	72,7	85,2	100
4e «	7,7	15,8	24,4	33,0	42,1	51,7	61,9	73,0	85,3	100
Solution d'acide acétique à 2 %.										
1re opération..........	7,4	15,5	24,0	32,9	42,0	51,7	62,3	73,4	85,7	100
2e »	7,5	15,6	24,1	32,8	42,0	51,5	62,0	73,2	85,6	100
3e »	7,5	15,5	23,9	32,7	41,8	51,5	61,8	73,0	85,4	100
4e »	7,7	15,8	24,3	33,2	42,2	51,9	61,2	73,4	85,7	100

Le tableau ci-dessus mentionne les résultats expérimentaux obtenus pour les liqueurs à 1,25 et 2 %; les diagrammes représentent les courbes correspondantes, la bande de papier millimétré indiquant la limite de deux unités de la dernière décimale, en plus ou en moins, au-delà de laquelle les courbes cessent, selon Duclaux, d'être satisfaisantes.

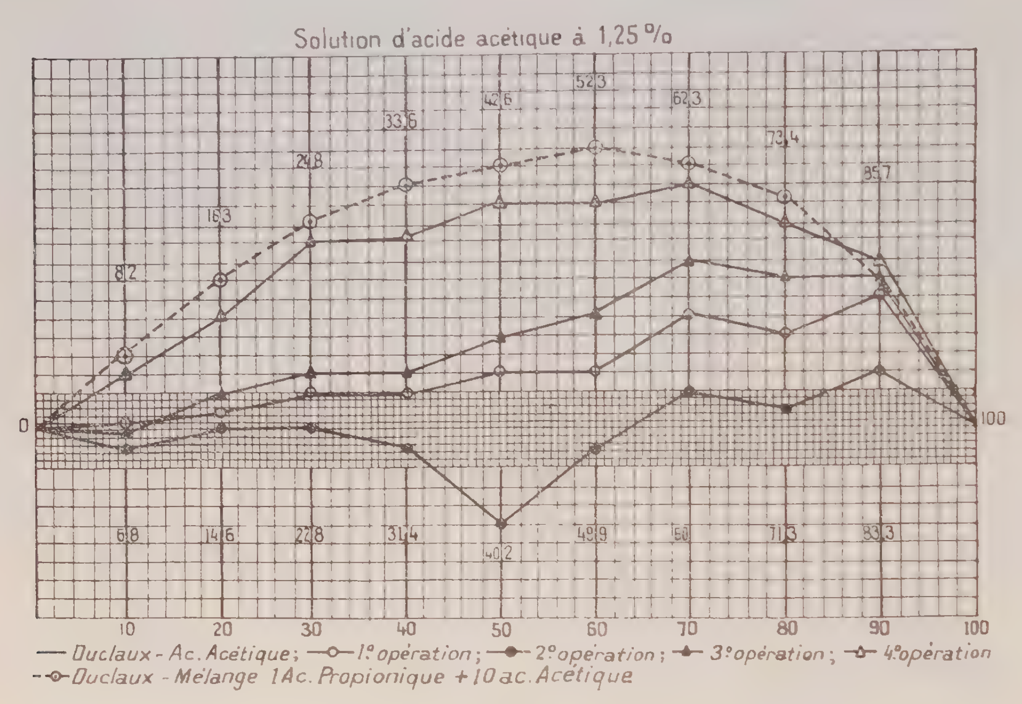


Fig. 1.

Conclusions :

1re opération : identification impossible;

2e opération : acide acétique. Calcul de l'acidité totale; rapport 15,2 (fraction 2) : 1,38 %; rapport 40,4 (fraction 5) : 1,39 %, soit 11 % d'erreur;

3e opération : identification impossible;

4e opération : mélange 1 acide propionique + 10 acide acétique.

Conclusions :

1re opération : identification impossible;

2e opération : identification impossible;

3e opération : mélange 1 acide propionique + 15 acide acétique;

4e opération : mélange 1 acide propionique + 10 acide acétique.

Sur un ensemble de 32 opérations, effectuées à partir de solutions d'acide acétique, 14 d'entre elles ne permettent aucune identification, 13 conduisent à conclure à l'existence de mélanges d'acides et 5 seulement permettent d'identifier l'acide acétique.

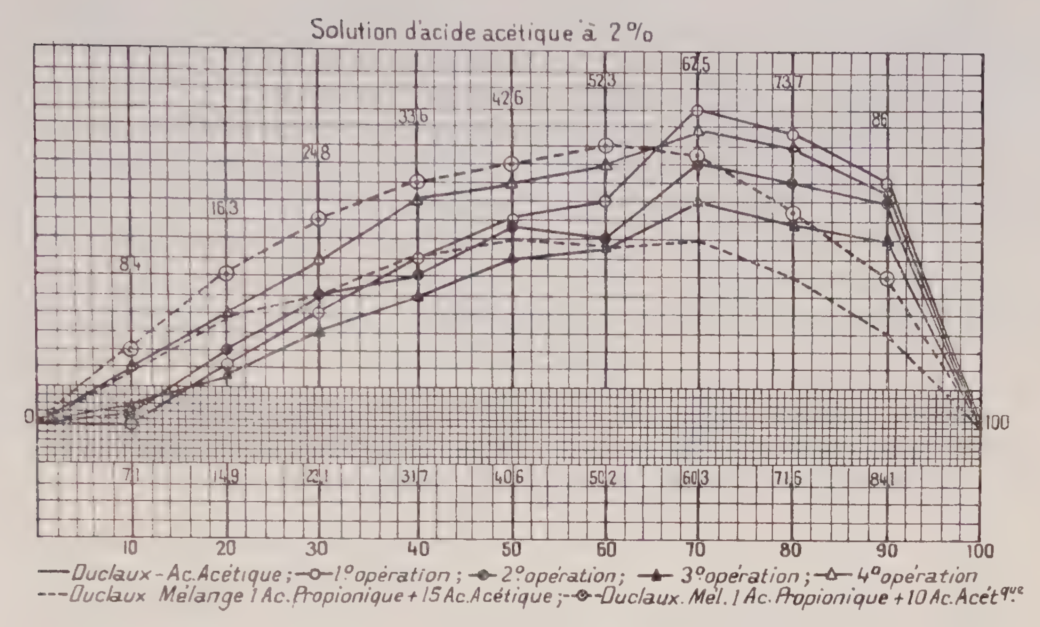


Fig. 2.

Nous poursuivons les recherches avec les autres acides volatils.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1865.

(2) P. JAULMES, *Thèse*, Faculté des Sciences, Montpellier, 1932, n° 50.

(3) P. JAULMES, *Thèse*, Pharmacie Université, Montpellier, 1932, n° 213.

(4) P. JAULMES, *Thèse*, Pharmacie Supérieure, Montpellier, 1931, n° 21.

(5) H. MAZARS, *Thèse*, Pharmacie Université, Montpellier, 1933, n° 221.

(6) M. ROUSSEL, *Thèse*, Pharmacie Université, Montpellier, 1939, n° 276.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la stabilité en solution aqueuse de l'ion* $[Ag(NO_2)_2]^-$ *à partir de mesures de solubilité.* Note de M. **PAUL HAGENMULLER**, présentée par M. Paul Pascal.

La constante de dissociation vraie de l'ion $[Ag(NO_2)_2]^-$ dans l'eau à 25° est déterminée à partir des variations de solubilité du nitrite d'argent par addition de faibles quantités d'ions NO_2^- ou Ag^+. La nouvelle valeur (5.10^{-3}) est légèrement supérieure à celle obtenue par Abegg et Pick par voie électrochimique. La méthode est susceptible de généralisation à tous les complexes en équilibre avec une phase solide peu soluble.

A 25° une solution saturée de nitrite d'argent contient des ions simples NO_2^- et Ag^+, des molécules NO_2Ag et des ions complexes $[Ag(NO_2)_2]^-$.

En l'absence de cosoluté les quantités d'argent et de radical nitrite dissoutes sont identiques :

$$C_{Ag} \quad C \quad Z \quad C_{NO_2} \quad C \quad 2Z \quad l.$$

c_{Ag^+} et $c_{NO_2^-}$ étant les concentrations en ions simples exprimées en ions-grammes pour 1000 g d'eau, C et Z les teneurs correspondantes en $AgNO_2$ et $[Ag(NO_2)_2]^-$; l est la solubilité du nitrite d'argent dans 1000 g d'eau pure.

Par introduction d'ions NO_2^- ou d'ions Ag^+ sous forme de nitrite de potassium ou de nitrate d'argent, les concentrations en NO_2^-, Ag^+, NO_2Ag et $[Ag(NO_2)_2]^-$ prennent de nouvelles valeurs : $c'_{NO_2^-}$, c'_{Ag^+}, C′, Z′.

p et q étant les teneurs respectives en radical nitrite et en argent de la nouvelle solution saturée :

$$c'_{NO_2^-} + C' + 2Z' = p$$
$$c'_{Ag^+} + C' + Z' = q$$

Comme le nitrite d'argent est peu soluble, tant que les quantités d'ions NO_2^- ou Ag^+ ajoutées sont faibles, leurs coefficients d'activité varient peu ; le produit de solubilité apparent s peut être considéré comme constant :

$$c_{NO_2^-} \cdot c_{Ag^+} = c'_{NO_2^-} \cdot c'_{Ag^+} = s$$

Il en est de même pour la constante de dissociation apparente de l'ion complexe : $[Ag^+][NO_2^-]^2/[Ag(NO_2)_2^-] = k$.

D'où

$$\frac{c_{NO_2^-}}{Z} = \frac{c'_{NO_2}}{Z} = \frac{k}{s}.$$

En éliminant les concentrations entre les différentes équations, nous obtenons une relation entre s et k :

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{k}{s}\,\frac{1}{\sqrt{k+s}} + (p-l)\,\frac{k}{s(k+2s)}}} - \sqrt{k+s}\sqrt{\frac{s}{k}} - (p-l)\,\frac{k+s}{k+2s} + p - q = 0.$$

Cette égalité se vérifiera dans la mesure où les hypothèses implicitement formulées sont exactes : ions complexes de coordinence supérieure à 2 en quantité négligeable, force ionique faible et ne subissant pas de variations notables.

Les déterminations de solubilité du nitrite d'argent en présence de nitrite de potassium donnent les valeurs suivantes :

NO_2K $p-q$.	NO_2Ag q.	p.	$p-l$.
	0,0270	0,0270	
0,00355	0,02555	0,0291	0,0021
0,0066	0,0244	0,0310	0,0040
0,0124	0,0226	0,0350	0,0080

Le dosage du nitrite est effectué manganimétriquement, celui de l'argent par différence en présence de chromate.

Nous en déduisons par approximations successives : $s = 7,1 . 10^{-4}$ et $k = 3,5 . 10^{-3}$.

En présence de nitrate d'argent :

NO_3Ag $q-p$.	NO_2Ag p.	q.	$l-p$.
—	0,0270	0,0270	—
0,00275	0,0255	0,02825	0,0015
0,00485	0,0244	0,02925	0,0026
0,0084	0,0228	0,0312	0,0042

D'où : $s = 7{,}0.10^{-4}$ et $k = 8{,}4.10^{-3}$.

La valeur moyenne de $k(6.10^{-3})$ est légèrement supérieure à celle obtenue par Abegg et Pick [1] avec une précision illusoire en mesurant la force électromotrice de la chaîne :

$$Ag \,|\, \text{sol. sat. } NO_2Ag \,|\, \text{sol. } NO_2K \,|\, \text{sol. } ClK \,|\, Cl_2Hg_2 \,|\, Hg$$

($k = 1{,}47.10^{-3}$ pour un litre de solution).

La force ionique variant au cours de nos mesures de 0,054 à 0,070 par addition de nitrite de potassium et de 0,054 à 0,0625 en présence de nitrate d'argent, le coefficient d'activité moyen des ions NO_2^- et Ag^+, déterminé par la formule de Debye, est approximativement : $f = 0{,}85$.

Le produit de solubilité vrai s'en déduit : 6.10^{-4}.

Comme les différents ions en solution diluée ont des coefficients d'activité voisins et que $c_{NO_2^-}/Z = k/s$ la constante de dissociation vraie est d'environ 5.10^{-3} à 25°.

Cette méthode est susceptible de s'appliquer à tous les ions complexes en équilibre avec une ou plusieurs phases solides peu solubles.

(1) *Z. anorg. Chem.*, 51, 1906, p. 1.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la polarographie des dérivés du thiazole.* Note de MM. **Jean Tirouflet** et **Étienne Laviron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude polarographique des halogéno, et des nitrothiazoles à différents pH. Interprétation des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ et discussion des résultats.

Des recherches récentes [1] ont montré l'intérêt de l'analyse polarographique pour le dosage sélectif des isomères de position appartenant aux séries du thiophène et de la pyridine.

La série du thiazole promettait les mêmes possibilités et nous avons envisagé dans ce but une étude systématique des dérivés thiazoliques à fonction latérale réductible. Si l'on pose *a priori* l'additivité des incréments la recherche des conditions de sélectivité suppose : *a.* la détermination des $E_{1/2}$ pour les dérivés

monosubstitués isomères; *b*. la connaissance des incréments $\Delta E_{1/2X}$ pour chacune des séries lorsqu'on introduit un substituant X dans une position déterminée par rapport à la fonction réductible.

Nous avons étudié sous ce double aspect les composés halogénés et nitrés du thiazole appartenant aux séries (I) à (V). Les polarogrammes correspondants ont été tracés pour chaque cas dans toute la gamme des pH et les valeurs indiquées pour $E_{1/2}$ sont données en valeur absolue (E. C. S.).

(I) : 4, 5, 1 S, 2 —X, 3 N ; (II) : X—, S, —R, N ; (III) : CH_3—, X—, S, —NH_2, N

(IV) : CH_3—, $\overset{+}{N}CH_3$, X—, S, —NH_2 ; (V) : NO_2—, S, —R, N

Les halogéno-2 thiazoles [*série* (I); X = Cl, Br, I] donnent une vague à 2F observable à tous les pH pour l'iode et le brome. Contrairement aux résultats obtenus pour la série du benzène et du thiophène, les $E_{1/2}$ augmentent (en valeur absolue) avec le pH en milieu acide; mais en milieu alcalin la vague de l'halogène redevient pratiquement indépendante du pH. La vague observée en milieu acide doit être attribuable à la réduction de l'ion thiazolium, plus facilement réductible que la base libre. Les $E_{1/2}$ à pH 1 (I, 0,24 V; Br, 0,59 V; Cl, 0,91 V) sont en effet, jusqu'à présent, les valeurs les plus faibles que l'on ait observées pour des dérivés halogénés. Les valeurs limites obtenues en milieu alcalin (I, 0,70 V et Br, 1,47 V) restent, elles-mêmes, très inférieures à celles des dérivés hétérocycliques correspondants [benzène, thiophène ([1]) et pyridine ([7])]. Ce résultat confirme l'analogie entre réduction polarographique et attaque nucléophile, car on sait que les halogéno-2 thiazoles sont très sensibles aux réactifs nucléophiles.

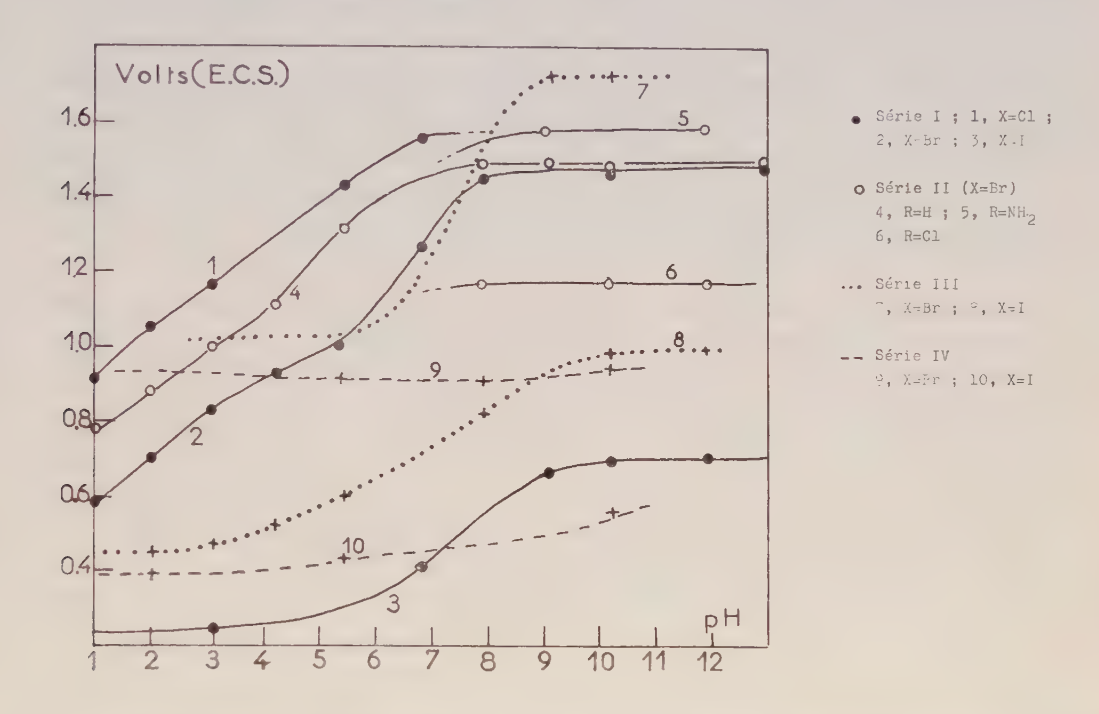
Les halogéno-5 thiazoles étudiés appartiennent aux séries (II), (III) et (IV).

En milieu alcalin la différence entre le bromo-2 et le bromo-5 thiazole est peu sensible, mais en milieu acide la vague du bromo-5 thiazole n'apparaît qu'à des potentiels nettement plus négatifs (environ 0,16 V). Cette différence est suffisante pour envisager un dosage sélectif des deux isomères.

Le problème des *incréments* a été étudié en *série* II avec X = Br et R = H, NH_2, Br et Cl. La présence de l'équilibre : ion thiazolium $\rightleftharpoons$ thiazol + H^+, en milieu acide, rend la comparaison très complexe dans cette zone et nous oblige à retenir uniquement les valeurs observées à pH > 8. On observe alors l'ordre suivant (en valeur absolue) :

$$E_{\frac{1}{2}}(Cl) < E_{\frac{1}{2}}(H) < E_{\frac{1}{2}}(NH_2),$$

conformément à la règle d'électronégativité. Pour le dibromo 2-5 thiazole les vagues des deux halogènes sont nettement séparées, et la deuxième vague (caractéristique du brome en 5) reste très voisine de celle du bromo-5 thiazole. Ce résultat montre que, pour un composé présentant deux fonctions réductibles, la réduction de la deuxième fonction se fait sous l'influence du produit de réduction de la première.



L'introduction d'un méthyl en 4 [*série* (III)] rend la réduction plus difficile. La différence entre le bromo-5 amino-2 thiazole et le méthyl-4 bromo-5 amino-2 thiazole est de l'ordre de 0,08 V et ce dernier ne donne qu'une vague peu nette et fortement irréversible aux pH alcalins.

La méthylation de l'azote hétérocyclique [*série* (IV)] modifie considérablement l'allure des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$. On comparera à ce point de vue les courbes 7 et 8 d'une part, 9 et 10 d'autre part du graphique ci-contre. Dans le cas d'un composé méthylé à l'azote l'entité réductible reste en effet inchangée quel que soit le pH et l'on retrouve la caractéristique habituelle des composés halogénés : invariance du potentiel de demi-vague avec le pH. Ce dernier résultat confirme notre hypothèse selon laquelle la vague acide des autres composés doit être attribuable à l'ion thiazolium.

La série (V) (avec R = NH_2, $NHCOCH_3$, Cl, Br, OH) concerne essentiellement l'étude de la vague du groupement nitré. Tous les composés de ce type présentent bien une vague caractéristique de NO_2 mais l'évolution du polarogramme avec le pH est souvent complexe. Pour les halogéno-2 nitro-5 thiazoles

la hauteur de la première vague (environ 4 F) est pratiquement invariable avec le pH; la deuxième vague est mal définie et se confond avec celle de l'halogène. Mais pour les autres dérivés, en particulier le nitro-5 amino-2 thiazole, on observe, en milieu acide, des variations très importantes du courant de diffusion avec le pH. De plus, chez tous les dérivés nitrés, la vague du groupe nitré disparaît rapidement en milieu alcalin et il apparaît après hydrolyse une nouvelle vague vers 1,5 V. Les $E_{1/2}$ se classent dans l'ordre suivant (en valeur absolue) : $Br \leq Cl < NHCOCH_3 < NH_2 \leq OH$.

Les composés cités dans cette Note ont été préparés d'après les données de la littérature : série (I) (2); série (II) (3); série (V) (2), (5) et (6). Les composés (III) et (IV) nous ont été fournis par Mlle Y. Garreau (4).

Nous utilisons actuellement ces résultats polarographiques pour l'analyse des phénomènes cinétiques observés dans les différentes séries.

(1) J. Tirouflet, P. Fournari et J.-P. Chane, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1799; J. Tirouflet et J.-P. Chane, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 500.

(2) K. Ganapathi et A. Venkataraman, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 22-A, 1945, p. 362; G. Travagli, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 592.

(3) H.-C. Beyerman, P.-H. Berben et J.-S. Bontekoe, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas.*, 73, 1954, p. 325.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1048.

(5) N.-P. Buu-Hoi, N.-O. Xuong et F. Zajdela, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1591.

(6) B. Priss, J. Ostertag et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1201.

(7) E. Gergely et T. Iredale, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3226.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution de la flavopéreirine, alcaloïde du* Geissospermum læve (*Vellozo*) *Baillon* (*Apocynacées*). Note de MM. **Orlando Bejar**, **Robert Goutarel**, **Maurice-Marie Janot** et **Alain Le Hir**, présentée par M. Marcel Delépine.

La flavopéreirine $C_{17}H_{14}N_2$ est un alcaloïde nouveau. L'examen des spectres d'obsorption ultraviolet et infrarouge et l'obtention de deséthylastyrine par deshydrogénation sélénique, permettent de le considérer comme une déséthyl-15 flavocoryline.

La flavopéreirine (1) est un alcaloïde retiré des écorces de *Geissospermum læve* (Vellozo) Baillon (Apocynacées), plante connue au Brésil sous le nom de « paô pereira ».

A la différence du principal alcaloïde du paò pereira, la geissospermine, qui est une base faible, la flavopéreirine est une base très forte; ce qui permet de les séparer l'une de l'autre. La flavopéreirine est isolée de la fraction des bases fortes, solubles dans le chloroforme, par chromatographie sur alumine. Elle

est éluée par le chloroforme contenant 1 % de méthanol. Elle donne un chlorhydrate cristallisé, mais est plus facilement purifiée sous forme de perchlorate (Rdt 190 mg de perchlorate par kilogramme d'écorces). Ce sel recristallisé plusieurs fois dans le méthanol se présente en fines aiguilles jaune pâle, fusibles à 308° (tube capillaire scellé sous vide).

Il répond à la formule brute $C_{17}H_{14}N_2$, ClO_4H (calculé % ; C 58,87; H 4,35; N 8,07; trouvé % C 58,6 — 58,9; H 4,3 — 4,5; N 8,0).

Les spectres ultraviolet en milieu neutre et en milieu alcalin sont pratiquement identiques à ceux de la sempervirine $C_{19}H_{16}N_2$ [2]. La flavopéreirine possède donc le même chromophore, c'est-à-dire le même enchaînement des quatre cycles insaturés A, B, C et D, que la sempervirine (I).

(I)

(II)

(III)

(IV)

(V)

(VI)

Ce chromophore existe aussi dans deux produits obtenus à partir de la corynanthéine : la flavocoryline $C_{19}H_{18}N_2$ (II) ([3]) et la flavocorynanthyrine $C_{20}H_{20}N_2$ (III) ([4]).

Le spectre infrarouge du perchlorate de flavopéreirine en suspension dans le nujol est très voisin de celui du perchlorate de sempervirine ([2]).

Par hydrogénation sous pression, en milieu alcalin et en présence de platine Adams, la flavopéreirine conduit à une substance dont le spectre ultraviolet est typiquement indolique. Dans cette réaction, il s'est donc fait une octahydroflavopéreirine par saturation des cycles C et D comme cela se produit pour la sempervirine dans les mêmes conditions ([5]). Cette octahydroflavopéreirine, qui n'a pas été obtenue à l'état cristallisé, a donné, par deshydrogénation sélénique, deux substances qui ont été séparées sous forme de picrates cristallisés. L'un de ceux-ci a été identifié avec le picrate de deséthylalstyrine : même point de fusion F 178° (en tube capillaire, corrigé et sans abaissement pour le mélange) et même spectre ultraviolet. Le deuxième picrate n'a pas été identifié.

La deséthylalstyrine possède la formule (VI), elle a d'abord été obtenue en 1951, à partir de la corynanthéine ([6]) et sa synthèse a été réalisée en 1954 par R. M. Anderson, G. R. Clemo et G. A. Swan ([7]).

Son obtention à partir de la flavopéreirine permet de placer en 16 le groupement éthyle et de compléter ainsi la formule de cet alcaloïde.

La flavopéreirine correspond donc à la formule IV, c'est une deséthyl-15 flavocoryline. Le produit indolique obtenu par hydrogénation catalytique possède la formule V.

([1]) L. O. Bejar, R. Goutarel, M.-M. Janot et A. Le Hir, *Ann. pharm. fr.*, **14**, 1956, p. 334.

([2]) A. Le Hir, R. Goutarel et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1954, p. 866.

([3]) R. Goutarel, M.-M. Janot et M.-C. Perezamador y Barron, *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1954, p. 863.

([4]) R. Schwyzer, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1952, p. 867.

([5]) A. Le Hir, R. Goutarel et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, **19**, 1952, p. 1091.

([6]) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. 588.

([7]) *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2962.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Relations tectoniques du Dôme de La Mure (Isère) et des régions annexes.* Note (*) de M. **Jean Sarrot-Reynauld**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude tectonique de la région comprise dans la dernière boucle du Drac montre que les massifs du Seneppy et du Connexe sont autochtones et non pas charriés par dessus le Dôme de La Mure.

On sait ([1]) qu'après avoir longtemps admis l'autochtonie des montagnes

liasiques (Connexe, Seneppy), P. Lory, à partir de 1921, a interprété ces montagnes comme la région frontale d'une nappe dont la zone radicale se trouverait dans la région du Grand Serre et qui se serait écoulée, grâce au Trias salifère, par dessus le Dôme de La Mure, jouant le rôle de butoir, sous la poussée du rameau interne de Belledonne soulevé postérieurement au rameau externe (dont le Dôme de La Mure est la terminaison Sud). Ces idées l'amenèrent à considérer cette région comme l'équivalent de la « boutonnière » de Mégève, fenêtre à travers la nappe de Morcles-Aravis, poussée par dessus le Massif des Aiguilles-Rouges lors de la mise en place du Mont Blanc.

Après avoir examiné [2] les arguments stratigraphiques qui s'opposent à cette conception, nous envisageons maintenant les arguments tectoniques qu'on peut tirer de l'étude sur le terrain.

Les divers accidents qui affectent le Dôme de La Mure ou par lesquels il est en rapport avec les régions annexes montrent l'existence de plusieurs grandes directions tectoniques. Nous reviendrons ultérieurement sur la tectonique proprement hercynienne et sur les mouvements qui se sont poursuivis à partir du Permien pendant tout le Trias et le Lias jusqu'au Bajocien qui marque l'uniformisation des aires sédimentaires de la région. Les premiers mouvements qui ont affecté à la fois socle et couverture datent du Crétacé puisque la direction sensiblement Est-Ouest de nombre de plis ou accidents montre le prolongement vers le Nord des mouvements antésénoniens du Dévoluy. Ils se manifestent aussi dans les régions annexes, mais avec une intensité difficilement appréciable par suite de l'existence de faciès schisteux qui absorbent en quelque sorte les accidents. Ces failles à rejet compensateur ont en général un pendage Nord assez fort [3]. Il est possible qu'une phase tectonique anténummulitique ait amené le chevauchement du Cristallin de Belledonne sur le synclinal de la Matheysine selon un style fréquent sur la bordure du Pelvoux, mais la tectonique alpine tertiaire est certainement prédominante.

Selon les idées de P. Lory [4], le contact entre le synclinal de la Matheysine et le Dôme de La Mure se ferait par une surface de chevauchement extrêmement sinueuse, issue de la zone des Bijards, pour se terminer à l'Ouest du rocher de Cognet. Or, les sondages effectués à Pierre Châtel et Petitchet, ainsi que les travaux des Houillères du Bassin du Dauphiné dans la région du Villaret, nous ont montré qu'on se trouvait en présence d'une grande faille de direction N 5° E, plongeant de 70° à l'Est et d'environ 400 m de rejet vertical. Cette faille s'est produite dans la région du Villaret, sur un anticlinal à cœur triasique, dont le flanc Est, fortement étiré, n'est souvent représenté que par des écailles verticales coincées dans le plan de faille. Parfois (Cimon) on rencontre encore un chapeau de calcaire de Laffrey au sommet de la voûte triasique. Ce style, identique

à celui des accidents du « tégument » proprement dit, joint aux faits que la faille affecte à la fois le socle hercynien et sa couverture ([5]) et que son tracé indiqué sur la troisième édition de la feuille Vizille au 1/80 000e, dessinée par J. Debelmas, est rectiligne, montre qu'on est bien en présence d'une fracture et non pas d'un contact par superposition de nappe de charriage. La bordure Ouest du Dôme de La Mure (contact avec le Seneppy) présente un accident du même style (faille sur un anticlinal à bord Est redressé et étiré) au bord du Drac, sous le village de Mayres, où l'on peut observer les crochons de faille dans le compartiment Est, effondré par rapport au compartiment Ouest, surélevé. Ceci est encore visible au col de Mayres, où le sommet de l'anticlinal triasique porte au Rocher de l'Aigle un chapeau de calcaire de Laffrey. Il est donc impossible de voir dans la faille de Mayres une surface de chevauchement, d'autant plus que nulle part dans le Seneppy on ne connaît deux séries superposées.

La terminaison Sud de l'accident de Mayres qui, selon les idées de P. Lory, comporte un tracé sinueux, est en réalité rectiligne. L'ennoyage du Dôme de La Mure, compliqué d'une faille Est-Ouest, amène, au Sud du Drac, la faille de Mayres à mettre en contact l'Aaléno-Bajocien et le Lias schisteux, tandis qu'au Nord elle met en contact l'Aalénien et le Trias. Il existe en fait en bordure du Seneppy trois accidents Nord-Est-Sud-Ouest parallèles, qui déterminent des compartiments différents. La coupe du Sud du Drac (Le Thaud, Villard de Touages, Villard-Jullien) est absolument analogue à celle du synclinal complexe de Bramefarine et de ses bordures tant au point de vue faciès qu'au point de vue tectonique.

La coupe du rocher de Cognet par le Drac montre, en plus d'un pli antésénonien faillé à Ponsonnas, l'existence de plis subverticaux très serrés qui peuvent se coucher soit à l'Est, soit à l'Ouest. (Reste à préciser si l'anticlinal de Cognet appartient au Dôme proprement dit ou au synclinal de la Matheysine.)

On peut observer un déversement analogue entre Bramefarine et les Merlins où le cœur du pli est marqué par un affleurement de Houiller productif. Le socle hercynien réapparaît également au Thaud, à la base du Connexe (galerie du Drac) où l'on observe une série absolument normale du Lias au Houiller ([3]) et à la galerie de Saint-Arey.

Il est impossible de trouver une différence de style entre Dôme et régions annexes : partout règne le régime des plis anticlinaux étirés. Dans le Sud du Dôme de La Mure, les seuls déversements observables le sont vers l'Est.

Dans la région au Nord de la faille de la Festinière, le régime des plis est plus serré, ce qui explique le léger chevauchement vers l'Est de certains anticlinaux triasiques sur les synclinaux aaléniens. C'est en particulier le cas à Laffrey, encore qu'on puisse penser que la faille Est-Ouest qui

coupe la barre triasique à l'entrée du bourg et pend vers le Nord permette d'expliquer partiellement ce chevauchement. En ce qui concerne la région des Bijards, nous avons vu que la mylonite, considérée longtemps comme un témoin du charriage par P. Lory, n'était qu'une brèche stratigraphique; la tête anticlinale de dolomie triasique et de calcaire de Laffrey qui se trouve à la base de la falaise n'est qu'un témoin de l'avancée du socle hercynien qui a refoulé la couverture sédimentaire lors de sa remontée, comme à Oris-en-Rattier où les micaschistes viennent chevaucher les séries liasiques et triasiques de la Matheysine.

La région des Combes de Champ, au Nord du Dôme de La Mure, présente des plis aigus mais non chevauchants : les sondages effectués un peu au Nord ont retrouvé (Cornage, Les Mattons) sous le Trias, le Houiller et les micaschistes.

Certains sondages tel celui de l'église de Notre-Dame-de-Vaulx ou de la Crouillonne ont montré une superposition de deux séries triasiques avec intercalation de Houiller (dans le « tégument », selon P. Lory); mais les travaux de la Mine ont montré qu'il s'agissait de plis déversés vers l'Est.

En résumé, il y a continuité stratigraphique et tectonique entre le Dôme de La Mure et ses bordures qui sont autochtones; le régime de chevauchement qui va se manifester plus au Nord n'existe pas encore, tout au plus les festons qui s'y développeront commencent-ils à s'esquisser au niveau de Laffrey et si la masse du Vercors s'est nettement écoulée par rapport au Dôme de La Mure, c'est surtout par suite d'un décollement dans le niveau plastique des marnes oxfordiennes et non pas dans le Trias.

Il serait nécessaire de dater avec précision ces déformations alpines mais ceci ne semble possible que par l'étude du Nord du Dévoluy et de la bordure du Pelvoux.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) M. Gignoux et L. Moret, *Géologie dauphinoise*, Masson, 2e édit., 1952.

(2) J. Sarrot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1806.

(3) J. Haudour et J. Sarrot, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 32, 1954-1955, p. 15.

(4) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 44, n° 216, 1944.

(5) J. Sarrot, *Métallogénie et tectonique dans le Dôme de La Mure*, *Congrès des Sociétés savantes*, Bordeaux, 1957.

GÉOLOGIE. — *Découverte de Conodontes dans le Paléozoïque de la Montagne Noire*. Note de M. **Maurice Lys** et Mlle **Bernadette Serre**, présentée par M. Gaston Delépine.

Découverte de Conodontes dans le Dénovien supérieur de la Montagne Noire; leur fréquence et leur variété de formes caractérisent très nettement le Frasnien.

Dans le cadre des études micropaléontologiques du Paléozoïque en

France et au Sahara [1], les échantillons, prélevés en Montagne Noire (région Nord-Ouest de Béziers) dans des coupes de la carrière de Coumiac et des environs de Saint-Nazaire-de-Ladarez, nous ont fourni des conodontes relativement abondants. Il nous a paru intéressant d'en donner ici une liste représentative car ces organismes n'avaient jamais encore été signalés en France.

Parmi les échantillons de la série paléozoïque (Ordovicien inférieur à Viséen) ceux du Dévonien supérieur se signalent particulièrement : on a pu isoler 64 espèces appartenant à 24 genres avec des fréquences variables.

Le Frasnien à *Manticoceras intumescens* Beyrich et *Beloceras multilobatum* Beyrich renferme les espèces suivantes :

**Ancyrodella curvata* (Branson et Mehl);
Ancyrognathus euglypheus Stauffer;
Ancyrognathus cf. *iowaensis* Youngquist;
Apathognathus cf. *inversa* Sannemman;
**Apathognathus* cf. *lipperti* Bischoff;
Icriodus alternatus Branson et Mehl;
Icriodus curvatus Branson et Mehl;
Icriodus elegantulus Stauffer;
Icriodus cf. *nodosus* (Huddle);
Notognathella cf. *iowaensis* Youngquist;
Palmatolepis marginatus Stauffer;
Polygnathus hulkus Stauffer;
Polygnathus normalis Miller et Youngquist.

Le Frasnien seul contient les 4/5e des espèces trouvées en Montagne Noire et celles qui sont marquées d'un (*) le caractérisent nettement.

Le « Famennien » (trop imprécis d'après Bœhm) ne peut être considéré ici comme étage de référence et nous l'avons compris dans le Dévonien supérieur s. l.; il ne renferme d'ailleurs qu'un très petit nombre d'espèces caractéristiques [*Spathognathodus inornatus* (Branson et Mehl) et *Sp.* aff. *tridentatus* (E. R. Branson)].

D'une manière générale, le faciès dans lequel ils se trouvent en abondance est un calcaire compact à grain fin à « Éoptéropodes » ou Tentaculites. L'examen systématique des lames minces du Dévonien supérieur a permis de reconnaître la présence des conodontes dans la plupart des échantillons. Ils apparaissent sous la forme de petites taches jaunâtres (ambrées), très réfringentes et présentant les caractéristiques des phosphates à l'examen en lumière polarisée. Les sections, de contour plus ou moins limité, ont une dimension comprise entre 0,05 et 0,5 mm; relativement faible, cette dimension est en relation avec la taille des individus dégagés beaucoup plus petits dans la Montagne Noire qu'au Sahara.

Un nombre équivalent d'échantillons provenant de l'Ordovicien infé-

rieur, du Gothlandien, du Dévonien inférieur, du Viséen ont été traités spécialement; le Viséen seul a fourni quelques fragments. Malgré la coïncidence de fréquence avec le Sahara, on ne doit pas jeter l'exclusive sur les niveaux autres que le Dévonien supérieur, mais plutôt les rechercher dans des faciès propices à la prolifération des conodontes.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 916.

SÉDIMENTOLOGIE — *De l'origine des pisolithes des sources thermales.*

Note de M. **Wladimir D. Nesteroff**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La formation des pisolithes des sources thermales est attribuée à une activité bactérienne.

Les milieux générateurs d'oolithes ou pisolithes sont de nos jours en nombre restreint : quelques gisements exceptionnels dans les mers, lacs, sources thermales, galeries de mines et de captages d'eau et enfin chaudières industrielles. Comme le mécanisme générateur de certains gisements actuels peut être très justement invoqué pour expliquer l'origine des gisements d'oolithes inclus dans les séries géologiques, il est souhaitable d'en bien connaître la nature. En particulier, il convient de se demander si ces diverses formations d'oolithes et pisolithes ont bien une origine commune. Il pourrait en effet ne s'agir que de phénomènes de convergence de forme.

Dans une Note précédente (1), j'ai étudié les oolithes marines actuelles et j'ai pu attribuer leur origine à l'activité d'Algues Cyanophycées. Les grandes séries géologiques de calcaires oolithiques qui correspondent toujours à d'anciens bassins marins peu profonds ou à des lacs semblent avoir été engendrés par des Algues. Il reste à examiner les autres modes de gisements actuels. Pour les pisolithes des chaudières, attribuables à une simple précipitation physicochimique, le milieu est trop éloigné des conditions naturelles. Il n'en est pas de même des sources thermales que je vais examiner maintenant.

Le problème de l'origine des pisolithes des sources thermales, souvent confondu avec celui des oolithes marines, a depuis longtemps retenu l'attention. Dès 1862, Cohn (2) attribuait aux végétaux inférieurs un rôle important dans la formation des pisolithes de Carlsbad. Linck pensait au dépôt d'une solution dans les eaux agitées, c'est-à-dire à des concrétions. A. Lacroix considérait que de telles pisolithes se formaient par enrobement mécanique de CO_3Ca autour d'un corps étranger. Il a défini, à propos de celles de Carlsbad, une nouvelle variété de CO_3Ca : la *ctypéite*,

et montré que, dans les sources de Madagascar et d'Hammam Mescoutine, on retrouvait cette variété minéralogique. Brussoff ([3]), en décalcifiant des pisolithes de la source d'Aix-la-Chapelle, avait observé des dépouilles de Bactéries et avait rendu ces organismes responsables de ces formations. Malheureusement, ses travaux sont restés ignorés. Enfin, L. Cayeux pensait que la théorie de Linck pouvait s'appliquer aux pisolithes des sources thermales.

Toutes ces conceptions, sauf l'étude de Brussoff, sont d'un caractère hypothétique et ne reposent sur aucune observation décisive. J'ai donc repris l'étude des pisolithes des sources thermales de Carlsbad et de Madagascar (Mahatsinjo).

Je leur ai appliqué la méthode que j'ai spécialement mise au point pour la recherche de l'origine d'un dépôt calcaire, en procédant par décalcification, coloration et observation des résidus organiques ([1]). Dans tous les échantillons, la décalcification permet de dégager de fines coques concentriques formant les pisolithes. Chaque coque laisse subsister après décalcification une *trame organique* contenant de nombreuses dépouilles de Bactéries. Ces observations corroborent les travaux de Brussoff et me permettent, grâce aux nombreux échantillons de référence que j'ai étudiés précédemment, d'attribuer sans ambiguïté la formation des pisolithes des dépôts des sources thermales à l'activité bactérienne. Cette structure en minces films calcaires se recouvrant successivement est d'ailleurs bien dans le caractère des dépôts bactériens : élevages expérimentaux du type Lalou ([5]), « beachrocks », ciment intersticiel des trottoirs à *Tenarea* ([4]).

Les autres milieux générateurs de pisolithes : galeries de mines et de captages d'eau, etc. nécessiteraient chacun une étude particulière. Il est impossible en l'absence de tests de laboratoires de les rattacher à l'un des cas envisagés ci-dessus.

En conclusion, il apparaît que la structure oolithique ou pisolithique peut être engendrée par le jeu de facteurs divers, dont trois nous sont actuellement connus : activité d'Algues, de Bactéries ou précipité physico-chimique.

([1]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1047.

([2]) On trouvera une excellente bibliographie *in* L. Cayeux : *Les Roches, sédimentaires de France. Roches carbonatées*, Paris, 1935.

([3]) *Botanischen Institut der Technischen Hochschule Aachen*, 1933, p. 170.

([4]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6, n° 6, 1956, p. 381.

([5]) *Thèse Sciences*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — Cayeuxidæ *nov. fam., organismes à squelette du Briovérien*. Note de M. **Maurice-J. Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

Les phtanites du Briovérien de Normandie (étage de la Lande des Vardes X^{2a}) contiennent, comme ceux de Lamballe (Côtes-du-Nord), des microorganismes siliceux. L. Cayeux les considérait comme des radiolaires [1]; Rust, à qui furent soumises ces préparations, ne contesta pas leur caractère siliceux, mais estimait qu'il s'agissait de loges dissociées de foraminifères.

La détermination de ces microfossiles est incontestablement délicate du fait des tailles très petites (en moyenne 10 μ). Les conditions de conservation fort inégales accroissent les difficultés de recherche : la décomposition soit en sels ou en oxydes de fer, soit en charbon ou en graphite est fréquente.

Les préparations que j'étudie depuis six ans m'ont fourni des clichés photographiques très nets sur lesquels ont été calqués les figures ci-jointes. Pour éliminer tout doute sur des illusions optiques, j'ai utilisé des lames porte-objet en verre non dépoli, sans couvre-objet; les photographies ont été faites en lumière monochromatique, pour éliminer les phénomènes de diffraction importants à cette limite d'utilisation du microscope optique, de même que l'examen en lumière polarisée.

L'existence de structures réticulées minérales ne fait aucun doute; le minéral donne des teintes de polarisation plus élevées que celles de la silice qui forme la masse des préparations, il n'est pas impossible qu'il s'agisse de calcédoine. Le plus souvent, ces réseaux minéraux, constituant des squelettes, sont englobés dans une sphère non siliceuse et optiquement amorphe, parfois jaune en lumière naturelle; il semble qu'on doive attribuer ces auréoles à une substance originellement organique. Toutefois, du point de vue biologique, je n'ai aucun élément me permettant de suivre L. Cayeux dans son diagnostic de radiolaires; mais rien ne démontre qu'il se soit trompé. C'est pourquoi je propose de placer ces microorganismes formant une famille parmi les « Incertæ Sedis » : les *Cayeuxidæ* nov. fam., organismes à squelette siliceux. Cette famille comprend actuellement deux genres, dont l'un, bien déterminé, est défini ci-dessous : *Cayeuxipora*.

Cayeuxipora nov. gen. — *Cayeuxidæ* à squelette globuleux (sphérique ou elliptique) formé par un réticule à mailles polygonales, englobant à l'intérieur de la matière organique et revêtu d'une membrane également organique. Les diverses espèces paraissent assez nombreuses, quatre recon-

nues avec certitude à plusieurs exemplaires sont définies ici, elles sont distinguées par la forme des réseaux et leurs mailles.

Cayeuxipora falloti nov. sp. Caractères : Squelette sphérique; mailles de deux dimensions, disposées suivant des méridiens différents, les petites mailles semblent former une sorte de plaque. Existence de cornes ou processus. Dimensions : squelette 10 μ de diamètre, cornes 4-5 μ de long. Holotype : préparation 55, cliché 55-04, Pont d'Étonneville (Le Vast, Manche). Paratypes : même préparation et Lande des Vardes, Bretteville-les-Cordeliers (Manche) (*fig.* 1).



Fig. 1, 2, 3, 4. — *Cayeuxipora* nov. gen., microfossiles « incertæ sedis » du Briovérien X^{2a}.
1. *C. falloti* nov. sp.; 2. *C. pruvosti* nov. sp.; 3, *C. dangeardi* nov. sp.; 4. *C. robloti* nov. sp.

Cayeuxipora pruvosti nov. sp. — Caractères : Squelette sphérique; mailles hexagonales de même dimension, le diamètre des ouvertures est environ le triple de la largeur de la paroi entre deux ouvertures. Diamètre du squelette : 15 μ. Présence de cornes ou processus observée irrégulièrement. Holotype : préparation 127; clichés 127-02 et 127-03, Bretteville-les-Cordeliers (Manche). Paratypes : même localité, préparations 126 et 127 (*fig.* 2).

Cayeuxipora dangeardi nov. sp. — Caractères : Squelette ellipsoïdal. Mailles hexagonales de même dimension, le diamètre des ouvertures du squelette est sensiblement égal à l'épaisseur du squelette entre deux ouvertures. Diamètres du squelette : 6 et 8 μ. Présence incertaine de processus de matière organique (absent dans l'holo- type). Holotype : préparation 55; clichés 55-19 et 55-20, Pont d'Étonneville (Le Vast, Manche). Paratypes : préparations 126 (Bretteville-les-Cordeliers, Manche) et 55 (*fig.* 3).

La découverte d'un autre genre a été faite par M.-M. Roblot qui collabore à ces recherches depuis quelque temps.

Cayeuxipora robloti nov. sp. — Caractères : Squelette constitué par un réseau régulier rappelant l'espèce *Cayeuxipora pruvosti* précédemment

décrite, mais de dimensions plus petites. La coque porte un col qui, selon des observations faites sur des paratypes, était probablement ouvert; en quelques cas, une apparence de gerbe laisse penser à une sortie de matière organique par ce col; de plus cette espèce se caractérise par des filaments originellement protoplasmiques sortant de la coque et évoquant des flagelles à extrémité dichotomisée; sur la coque, existence de petites épines de 3 μ de long et de moins de 1 μ de large à la base; diamètre de la coque : 12-13 μ; longueur des flagelles : 15 μ. Holotype : préparation 403, Lande des Vardes (Courcy, Manche); clichés 403-09 et 403-10. Paratypes dans la même préparation (*fig.* 4).

Le deuxième genre, non décrit en détail mais dont l'essentiel sera seulement mentionné, est le genre *Cayeuxistylus*.

Cayeuxistylus nov. gen. — *Cayeuxidæ* dont le squelette porte une apophyse épineuse assez longue en général.

Conclusion. — La découverte par Ch. Barrois et L. Cayeux de microogranismes fossiles dans les phtanites de Lamballe fut discutée et leur assimilation à des radiolaires a fait l'objet de contestations.

Une étude approfondie de traces identifiées dans les couches du Briovérien X^{2a} oblige à confirmer, quant au principe, la découverte de L. Cayeux. En s'entourant de toutes les précautions pour ne pas se laisser abuser par quelque aspect fortuit, il faut constater que des microorganismes de l'ordre de 10 μ, à squelette siliceux, sont conservés dans ces assises; ils ne peuvent être valablement rattachés à aucun groupe connu. La constance de certains types observés dans une centaine de préparations incite à les distinguer temporairement : l'avenir dira la signification biologique et systématique qu'il conviendra de leur attribuer.

(1) L. Cayeux, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 22, 1894, p. 197-228, 1 pl.; *cf.* aussi C. Barrois, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 327.

GÉOPHYSIQUE. — *Interprétation de la luminescence nocturne de la raie rouge de l'oxygène.* Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Pierre Lejay.

Une formule empirique permet de rendre compte approximativement de l'intensité de la raie rouge à partir des données ionosphériques pendant la première partie de la nuit. Un phénomène supplémentaire, peut-être une arrivée d'air arctique, complique l'interprétation des observations pendant la seconde partie de la nuit.

1. Bates et Massey (1) ont suggéré que la recombinaison électronique dans la couche F de l'ionosphère ainsi que l'émission de la raie rouge de

la luminescence nocturne pourraient provenir de la réaction

$$O_2^+ + e \rightarrow O' + O''.$$

Nicolet ([2]) a, en outre, montré que la production des ions O_2^+ pourrait se produire par échange électronique

$$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+.$$

Cette dernière réaction étant la plus lente, il en résulterait que l'émission des quanta par unité de temps et par unité de volume serait proportionnelle à $n(O_2)n(e)$. Bates ([3]) a conclu que le processus permet bien de rendre compte des propriétés observées du coefficient de recombinaison dans la couche F.

Saint-Amand ([4]) a montré qu'il existe une corrélation entre les propriétés de l'ionosphère et l'intensité de la raie rouge. La présente étude confirme ce fait, mais certains des résultats discutés ici diffèrent de ceux obtenus par cet auteur, en partie sans doute parce que sa technique d'observation ne lui permettait pas d'éliminer la lumière parasite due à une bande de OH.

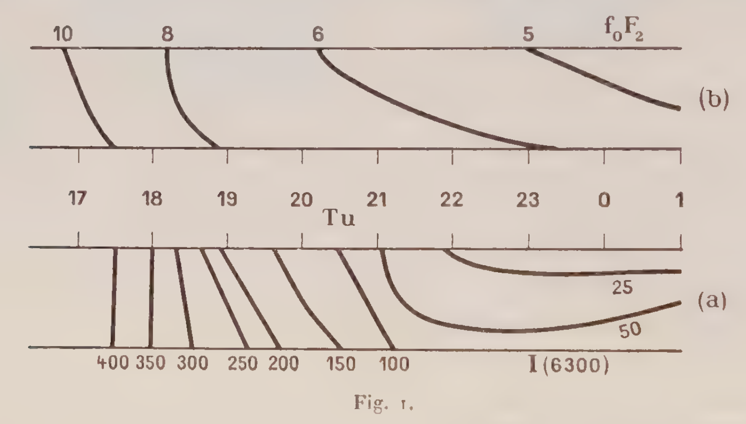


Fig. 1.

a. Intensité en mégaquanta par seconde dans une colonne verticale de 1 cm² de section droite.
b. Fréquence critique de la couche F.

La largeur de la bande étudiée est de 800 km de part et d'autre de l'Observatoire de Haute-Provence. La figure se rapporte au solstice d'hiver.

2. Il résulte d'une Note précédente ([5]) que pendant la première partie de la nuit, tout se passe comme si l'émission de la raie rouge se produisait dans une couche située à 300 km d'altitude dont l'intensité varierait en fonction du temps local. La figure 1 *a* représente cette intensité pour le mois de décembre. La figure 1 *b* donne une représentation analogue de la fréquence critique f_0 de la couche F, proportionnelle à la racine carrée de la densité électronique maximum n_e d'après les résultats ionosphériques ([6]). Ces deux figures présentent une certaine analogie, mais alors que l'intensité varie dans un rapport qui dépasse 15, la densité électronique n_e varie seulement dans un rapport 4.

La formule empirique suivante permet de rendre compte en moyenne des mesures photométriques des mois d'octobre à décembre 1956, à l'aide des données ionosphériques

$$I = 5,83.10^6 f_0^2 e^{-\frac{h'-200}{88}},$$

où h' est la hauteur équivalente de la couche F. La figure 2 montre la corrélation, déjà satisfaisante, entre les intensités mesurées au Nord et les valeurs calculées à partir des données de la station De Bilt qui se trouve très sensiblement à la verticale du point étudié.

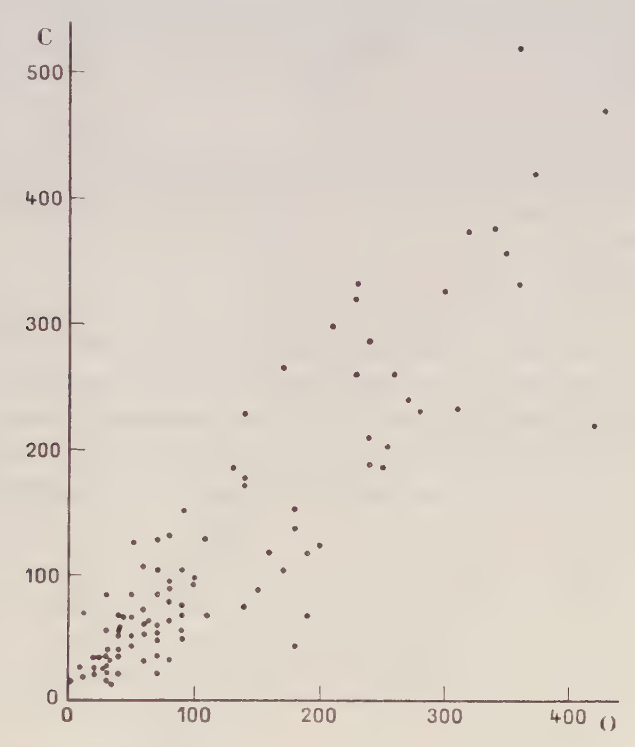


Fig. 2. — Comparaison entre les valeurs observées de l'intensité de la raie rouge et les valeurs calculées à partir des données ionosphériques.

Le terme exponentiel de la formule, en grande partie, doit rendre compte de la variation avec l'altitude de la densité de l'oxygène moléculaire.

3. La deuxième partie de la nuit est caractérisée photométriquement par une luminosité qui apparaît au Nord et s'étend graduellement sur le ciel tout entier; ce phénomène n'apparaît absolument pas dans les observations ionosphériques. On pourrait songer à l'expliquer par une arrivée d'air d'origine arctique, peu dissocié, surtout en hiver, arrivée qui se produirait au-dessus du niveau d'ionisation maximum. Une idée de même nature a déjà été émise par Seaton [7] pour rendre compte de la disparition de la couche F pendant les très grandes aurores.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A 187, 1946, p. 261.

(2) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 633.

(3) *Solar eclipses and the ionosphere*, Pergamon Press, Londres, 1956, p. 191.

(4) *Ann. de Géoph.*, 11, 1955, p. 450.

(5) D. Barbier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1809.

(6) Martyn, *The Physics of the Ionosphere*, Physical Society, Londres, 1955, p. 260.

(7) *J. Atm. Terr. Phys.*, 8, 1955, p. 122.

OCÉANOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude physicochimique de la sédimentation calcaire.* Note de M. **André Rivière** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La réserve alcaline et le pH élevés des eaux à faible salure des étangs littoraux s'expliquent par le jeu de la loi d'action de masse. Ce même mécanisme physico-chimique permet l'interprétation d'observations jusqu'ici inexpliquées. Conséquences océanographiques.

De nombreuses mesures faites au cours de l'été 1956 nous ont montré que l'eau des étangs du Languedoc présentait le plus souvent des pH supérieurs à celui de l'eau de mer, atteignant parfois 9, sans qu'une activité exceptionnelle de la photosynthèse puisse être invoquée. Nous avons étudié au laboratoire la salinité et la réserve alcaline (laquelle correspond sensiblement à l'ensemble des carbonates de calcium et magnésium en solution) d'un certain nombre d'échantillons. La salinité a été déterminée par conductibilité, en pourcentage de la salinité d'une eau de mer littorale prélevée dans la même région. La réserve alcaline a été exprimée par rapport à 1 l d'eau et prise égale à la quantité d'une solution acide normale correspondant au point d'inflexion des courbes de neutralisation. Les résultats sont les suivants :

	Réserve alcaline en ml acide normal.	Salinité (%).
Eau de mer de référence................	2,68	100
Étang de Leucate......................	3,52	70
Étang de l'Aute.......................	3,2	56
Étang de Sijan (région Est).............	3,24	66

Il est évident que deux des valeurs obtenues pour la réserve alcaline ne peuvent être considérées comme saturantes. Il apparaît cependant que la diminution de la salinité (dans des conditions données de température, de pH et de teneur en CO_2) permet une augmentation considérable de la réserve alcaline maxima. Le fait que la réserve alcaline des eaux douces peut atteindre des valeurs encore beaucoup plus grandes (4,36 pour l'eau de la distribution urbaine) souligne le sens de ces résultats.

On sait que le carbonate de calcium se solubilise à l'état de bicarbonate suivant la réaction réversible

(1) $$CO_3Ca + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (CO_3H)_2Ca.$$

Le bicarbonate (sel d'acide faible et de base forte) s'hydrolyse suivant la réaction réversible

(2) $$(CO_3H)_2Ca + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_3H + Ca^{++} + 2OH^{-}.$$

L'acide carbonique acide faible est peu dissocié, tandis que la chaux, base forte, l'est fortement, ce qui donne à l'eau de mer son alcalinité. Si nous appliquons la loi d'action de masse à la réaction (2), on voit que toute augmentation de la concentration du milieu en ions Ca^{++} (compte devant être tenu de ceux qui proviennent des sulfates), tend à diminuer l'hydrolyse, d'où une augmentation de la concentration en bicarbonate non hydrolysé. Celle-ci, à son tour, fait rétrograder la réaction (1), amenant une sursaturation en CO_3Ca qui tend à précipiter. Inversement la diminution de la concentration totale en ions Ca^{++}, par exemple par suite de dilution, se traduira nécessairement par une augmentation de l'hydrolyse du bicarbonate, d'où une diminution de la concentration en bicarbonate, non hydrolysé. En raison de la réaction (1), ce fait ne peut que favoriser la dissolution d'une nouvelle quantité de carbonate, d'où l'augmentation de la réserve alcaline.

Cette application de la plus simple des lois de la physicochimie a les conséquences suivantes :

1° La dilution d'une eau de mer dont la réserve alcaline serait saturante lui permet d'augmenter celle-ci (sans baisse du pH) par la dissolution de quantités de calcaire plus grandes que ne le comporterait la seule augmentation du volume de la solution. Ainsi s'explique la valeur élevée de la réserve alcaline dans les étangs dont la salure est inférieure à celle de l'eau de mer.

Si les eaux ainsi enrichies en carbonates dissous sont ramenées par évaporation à salure normale, la réserve alcaline saturante diminue et il y a nécessairement précipitation de carbonate de chaux. La formation de grès calcaires en certains points des étangs de Camargue et du Languedoc relève probablement de ce mécanisme, la précipitation pouvant d'ailleurs être favorisée par des augmentations de pH liées à des actions bactériennes.

2° La réserve alcaline étant toujours faible par rapport aux sulfates dissous, la dissolution entraîne nécessairement — même s'il y a éventuellement augmentation des carbonates dissous — une baisse de la concentration *totale* en ions Ca^{++}. Si la concentration en CO_2 dissous reste constante, la réaction réversible (2) implique nécessairement une augmentation de la concentration en ions OH^{-}, donc une élévation du pH, ce qui a été observé dans les étangs.

3° L'évaporation de l'eau de mer amène une augmentation de la concentration totale en ions Ca^{++} et, par suite, la régression des réactions (1) et (2). Même sans variation du pH, il en résulte nécessairement une réduction de la réserve alcaline saturante et une tendance à la précipitation des carbonates. Ainsi s'explique le fait qu'on observe simultanément dans

les mers tropicales soumises à une évaporation intense : une augmentation de la salinité, une diminution de la réserve alcaline et une précipitation de carbonate de chaux [1].

4° Mlle Claude Lalou a récemment montré qu'en l'absence d'un stock calcaire préexistant, la réduction anaérobie des sulfates de l'eau de mer ne donne pas de précipitation carbonatée [2]. L'explication de cette anomalie apparente est la suivante : la réduction des sulfates ne peut évidemment pas entraîner l'augmentation de la concentration totale en ions Ca^{++}. Dans ces conditions, il ne saurait y avoir déplacement des équilibres (2) et (1) et il ne se produit pas de précipitation de carbonate.

5° On sait que les coraux et d'une manière générale la plupart des êtres marins, tirent le calcium qui leur est nécessaire des sulfates dissous. Il peut donc en résulter, au moins localement, une diminution de la concentration totale en ions Ca^{++}, favorisant les réactions (2) et (1). Peut-être y a-t-il là une explication de certains phénomènes de dissolution (sans négliger d'ailleurs la plus grande solubilité de l'aragonite).

Compte tenu des données acquises par ailleurs sur le rôle du pH et sur celui d'une variation éventuelle de la concentration en ions alcalins (lesquels ne sont pas mis en cause), l'application de la loi d'action de masse semble devoir donner une facile interprétation de la plupart des constatations d'apparence paradoxale auxquelles a donné lieu l'étude de la sédimentation calcaire.

D'un point de vue océanographique général, il apparaît que les seules régions dans lesquelles on doive s'attendre à rencontrer des réserves alcalines saturantes (donnant lieu à des précipitations à la moindre augmentation de la concentration ou du pH) sont celles dans lesquelles la salinité s'accroît par suite de l'évaporation. Au contraire, dans les régions dont la salinité décroît (par suite de précipitations ou d'apports fluviatiles), il faut s'attendre à observer des phénomènes de dissolution, alors même que la réserve alcaline est élevée (mais sans être saturante). Dans ces régions, l'augmentation de pH produite par une photosynthèse intense ne peut provoquer la précipitation de carbonate de chaux.

Le fait que la réserve alcaline des eaux douces puisse devenir très supérieure à celle des eaux marines donne à penser que les apports fluviatiles doivent jouer un rôle important dans la sédimentation carbonatée.

Les principes énoncés s'appliquent nécessairement aux eaux continentales et, en particulier, à celles des cuvettes d'évaporation.

On notera enfin que les équations (1) et (2) se prêtent au calcul numérique des états d'équilibre, mais le fait que la réserve alcaline comporte en dehors du calcium et de l'acide carbonique du magnésium et des acides faibles fixes semble devoir rendre difficile la détermination des coefficients.

(1) P. Cloud, communication orale.

(2) Communication Congrès Sédimentologie Marseille, 1956 (sous presse).

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le rôle des écailles dans la résistance au froid des bourgeons de Marronnier :* Aesculus Hippocastanus. Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Raoul Combes.

Malgré les écailles qui l'entourent, le point végétatif de Marronnier se refroidit ou se réchauffe presque aussi vite que l'atmosphère. La protection classiquement attribuée aux enveloppes du bourgeon contre les gelées de l'hiver est illusoire.

De nombreuses écailles à cuticule épaisse recouvrent complètement chacun des points végétatifs que portent les branches d'un Marronnier. Pour déterminer le rôle joué par ces écailles dans la protection des tissus méristématiques contre le froid, nous avons refroidi les bourgeons artificiellement. De fines sondes thermoélectriques au cuivre-constantan indiquaient simultanément la température à l'extérieur et à l'intérieur de l'organe. Des précautions particulières sont nécessaires pour estimer exactement celle de l'intérieur. Le petit trou qu'on perfore pour introduire la sonde fait communiquer la région profonde avec l'extérieur. Même si on le bouche soigneusement, la conductibilité des métaux de la sonde peut introduire une cause d'erreur (1). Cela explique au moins en partie les résultats contradictoires de Grainger et Allen qui ont enregistré la température interne de bourgeons d'arbres fruitiers pendant toute une saison.

Pour diminuer les causes d'erreur, les fils de notre montage, relativement courts, ont été engainés (*fig.* 1, *g*), et tout l'appareillage de mesure placé à température constante. D'autre part, le bourgeon détaché du rameau a été rendu solidaire de la sonde par un ruban adhésif (*ba*) et la surface de section isolée thermiquement avec du carton (*c*). On fait pénétrer une certaine longueur de fil (15 mm environ) à travers la moelle du rameau afin que la soudure (*sdi*) vienne se placer dans le méristème. A la fin de l'expérience on écarte les écailles pour s'assurer que la sonde était bien disposée et que les mesures sont correctes. Comme dans la nature les bourgeons devaient subir les variations de température de l'air ambiant. Nous les avons maintenus dans un vase Dewar dont l'atmosphère (*aD*) était refroidie par un courant d'air réfrigéré.

A l'intérieur des gros bourgeons, la température s'abaisse régulièrement comme à l'extérieur, si le refroidissement est assez lent (+ 20° C

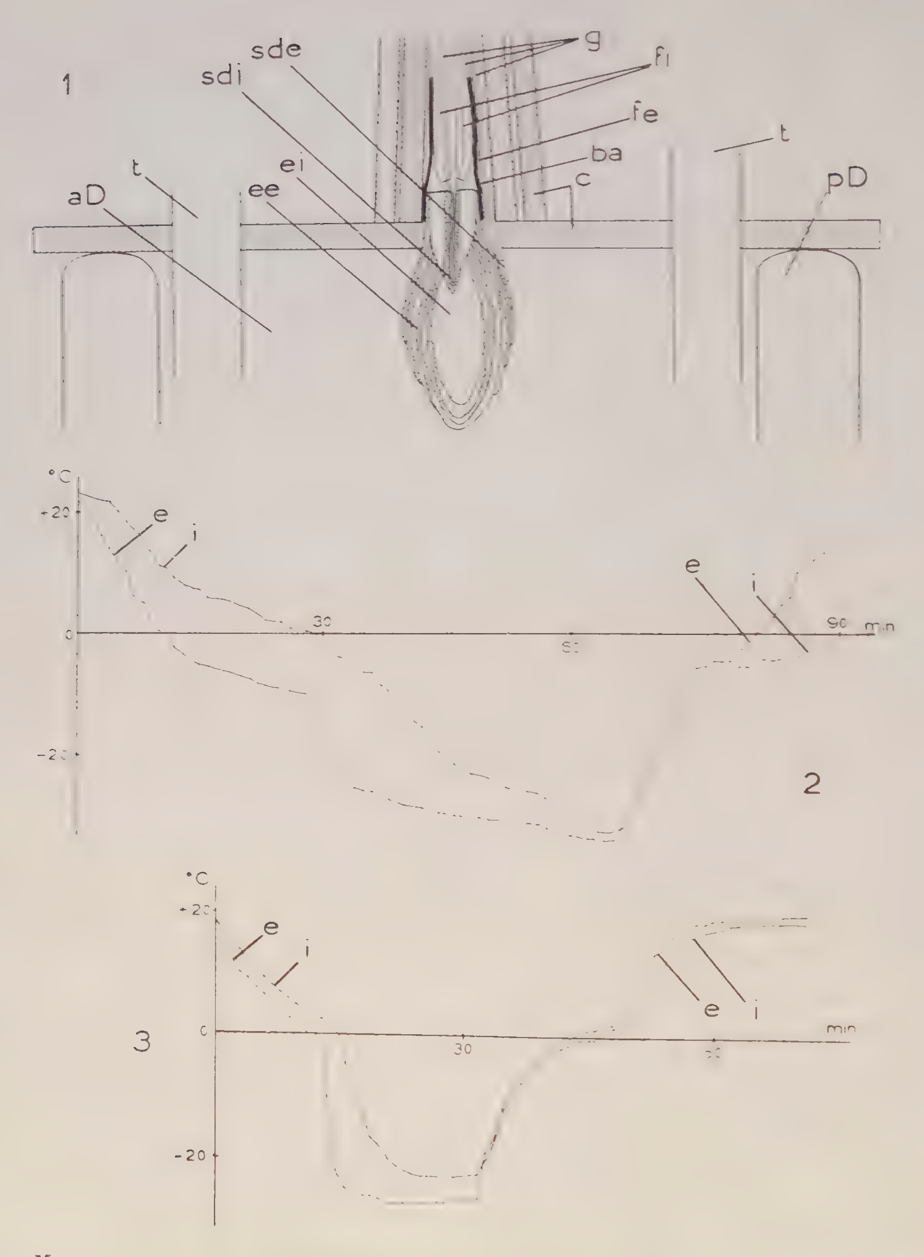


Fig. 1. — Montage permettant la mesure des températures externe et interne d'un bourgeon pendant le refroidissement. Le bourgeon, en coupe axiale, montre des écailles externes (*ee*) et internes (*ei*), *e*, isolant en carton épais; *ba*, bande adhésive; *sdi*, soudure interne et *sde*, soudure externe des sondes thermoélectriques; *fi*, fils de la sonde interne; *fe*, un des fils de la sonde externe; *g*, gaines isolantes; *pD*, paroi du vase Dewar; *aD*, son atmosphère refroidie par l'air qui circule dans les tubulures *t*.

Fig. 2. — Courbes de températures externe (*e*) et interne (*i*) d'un bourgeon épais.

Fig. 3. — id. pour un bourgeon plus grêle.

Abcisses : temps en minutes; *ordonnées* : températures en degrés centigrades.

à — 4° en 30 mn, *fig.* 2). Avec un retard de quelques minutes par rapport à l'extérieur, le point végétatif subit la même température. Si la réfrigération est rapide (— 4° à — 18° en 3 mn) la différence entre les indications des sondes s'accroît, passant de 4 à 10°. Cet écart s'atténue en quelques instants, la température du méristème se rapprochant graduellement de celle qui règne au dehors. L'intérieur du bourgeon se réchauffe presque aussi vite que l'extérieur, toujours si la variation est progressive. Un intervalle de quelques degrés sépare encore les deux mesures, effectuées simultanément. Si le réchauffement est brusque, à nouveau la soudure interne marque un retard très net. *Au total, les écailles ne protègent le point végétatif que contre une oscillation rapide de la température.* Il s'agit là des gros bourgeons terminaux dont les nombreuses enveloppes externes (*fig.* 1, *ee*) recouvrent la bourre, masse épaisse d'aspect cotonneux formée de pièces hydrophobes (*ei*), thermiquement isolantes et qui sont au contact du méristème.

Dans les bourgeons plus petits, plus ou moins dépourvus de poils internes, la température s'abaisse au dedans presque aussi vite qu'au dehors, même si le refroidissement est rapide (*fig.* 3). La température intérieure suit celle de l'extérieur à quelques minutes seulement. Les résultats sont analogues quand le bourgeon est tué au chloroforme. Si l'on perfore complètement les écailles d'un bourgeon vivant, les deux températures s'égalisent aussitôt. L'ensemble des écailles forment un écran dont l'effet protecteur vis-à-vis des changements thermiques paraît essentiellement physique.

Si une différence de quelques degrés se maintient quelque temps entre l'extérieur et l'intérieur, elle ne représente pas une marge de sécurité appréciable pour la survie du méristème qui subit aussi des températures très basses. Dans la nature, un abaissement de 15 ou 20° en quelques minutes est assez rare du moins dans nos régions. Dans les conditions naturelles, les deux courbes telles que celles des figures 2 ou 3 seraient donc presque confondues. La protection qu'exercent les écailles n'a guère alors l'occasion de se manifester. Les cellules du bourgeon ont peut-être le temps de mettre en œuvre des mécanismes de défense, mais elles se refroidissent autant et pratiquement en même temps que l'atmosphère. Malgré les gelées de l'hiver 1955-1956 (température inférieure à — 10° pendant plusieurs jours) les bourgeons observés ont éclaté au printemps et ont produit des pousses feuillées et florifères comme à l'accoutumée. Leur résistance est donc conditionnée par des propriétés des cellules elles-mêmes, elle n'est guère augmentée par les écailles du bourgeon.

(1) R. EGGERT, *J. Agric. Res.*, 72, 1946, p. 341-355.

(2) *Ann. Appl. Biol.*, 23, 1936, p. 1-10.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Oses et holosides de l'*Elæis Guineensis *Jacq.*
Note de Mlles **Marie-Madeleine Chollet**, **Danielle Scheidecker** et **Madeleine Bouloux**, présentée par M. Raoul Combes.

Le Palmier à huile possède, dans toutes ses parties, une abondante réserve glucidique constituée par une série de polyholosides dont les premiers termes sont le saccharose et le maltose et les termes les plus condensés des xylanes, des arabanes, des galactanes et de l'amidon.

L'Elæis Guineensis Jacq., en raison de l'huile de palme accumulée dans le péricarpe de ses drupes, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de recherches. Celles-ci avaient pour but de mieux connaître le producteur d'huile, en vue d'améliorer son rendement.

Aucune investigation n'ayant encore été faite dans le domaine des sucres précurseurs des lipides, l'une d'entre nous, au cours d'un séjour à Pobé, a entrepris cette étude. De retour en France, grâce à la chromatographie, le milieu glucidique de l'*Elæis Guineensis* nous est apparu comme l'un des plus riches qu'on connaisse.

Ce palmier à huile est « bourré » de sucres; depuis ses racines (7,7 à 34,5 % du poids sec) jusqu'aux feuilles (de 14,3 à 8,2 %, selon l'âge) en passant par le sommet du stipe (54,4 %) et le bourgeon terminal (22,1 %).

Ce sont des polyoses insolubles dans l'alcool fort qui constituent le fond de la réserve glucidique : amidon à petits grains irrégulièrement répartis, et surtout hémicelluloses : xylanes, arabanes et galactanes en proportions variables selon l'organe, se colorant en brun noir par le réactif iodo-ioduré, et qui « fondent » littéralement à l'ébullition, en présence de 1 % de SO_4H_2, leurs molécules facilement disloquées, donnant après 30 mn d'hydrolyse de grosses quantités de xylose, d'arabinose et de galactose, en même temps qu'un reste de produits intermédiaires de dislocation dont les spots apparaissent sur les chromatogrammes révélés par le phtalate d'aniline, et se situent aux niveaux des di-, tri-, tétraholosides.

Amidon, galactanes, arabanes et xylanes sont surtout abondants dans les inflorescences femelles (15,1 % du poids sec de l'épi entier, au moment de l'ouverture de la première spathe; 9,1 % dans les fleurs, à la floraison; 14,5 et 15,5 % dans les fruits, selon leur maturité), toutes les parties du fruit en étant pourvues aussi bien la pulpe (5 à 8 %) que l'amande (3,6 %).

Ils existent aussi dans les inflorescences mâles : 12 % au moment de l'ouverture de la première spathe, et encore 3 % lors de la floraison.

Ces glucides insolubles dans l'alcool ne constituent qu'une partie de la réserve glucidique du Palmier à huile. Un véritable stock de polysaccharides à petites molécules, facilement hydrolysables, est entraîné par l'alcool fort en même temps que les sucres réducteurs. Dans la partie supérieure

du stipe, di-, tri- et tétraholosides représentent 18,7 % du poids sec; au sommet, leur taux s'élève à 28,6 % à côté de 18-19 % de sucres réducteurs; et ils existent dans toutes les parties de la plante bien que spécialement abondants dans le bourgeon terminal (15,6 %) où les sucres réducteurs sont rares (1,7 %), dans le bourgeon destiné à devenir une inflorescence mâle (10,8 %) et dans les fruits avant maturité (7,9 %).

La chromatographie sur papier et sur colonne a permis de séparer de cette fraction des glucides solubles, toute une gamme d'oses et d'holosides dont les spots s'échelonnent depuis la région du front de l'entraîneur jusqu'au point de départ, certains de ces spots apparaissant par le phtalate d'aniline, d'autres par l'urée. Les oses à très grands R_f sont spécialement bien révélés par le résorcinol en milieu chlorhydrique (résorcinol à 1 % : 1 cm^3; ClH 2 N : 9 cm^3).

Le glucose est abondant dans tous les organes. Partout, il est accompagné de fructose en quantité légèrement moindre.

Dans certaines parties du palmier : sommet du stipe, pulpe des fruits, existent, en outre, deux ou trois autres oses, dont les spots se trouvent superposés deux par deux et très en avant du rhamnose (il y a sensiblement même écart entre ces oses et le rhamnose qu'entre le rhamnose et le fructose quand l'entraîneur est la pyridine). Ce sont ces oses qui, assez mal révélés par le phtalate et l'urée, apparaissent très nettement par le résorcinol chlorhydrique. Leurs spots se situent un peu en dessous de celui du glycérol. Il pourrait s'agir de trioses.

Au-dessus des oses, s'échelonnent des polysaccharides, dont le saccharose est le premier terme, souvent très abondant. Le maltose vient ensuite dans certaines parties du palmier — dans la pulpe des fruits à maturité, en particulier — puis ce sont d'autres holosides dont les spots se situent entre le saccharose et le maltose, et à peu près aux niveaux du raffinose et du stachyose.

Comme on le voit, la réserve glucidique de l'*Elæis Guineensis* est extrêmement importante.

Quantitativement considérable, puisqu'elle peut, à elle seule, représenter plus de la moitié du poids sec, ce qui a lieu effectivement dans la partie supérieure du stipe, c'est surtout qualitativement qu'elle se révèle particulièrement complexe et intéressante car à travers la série des divers oses et holosides qui la constituent, trois séries d'éléments semblent pouvoir être distinguées :

— d'une part, des hémicelluloses : galactanes, xylanes et arabanes insolubles, ordinairement accompagnées de termes peu condensés qui apparaissent en rouge par le phtalate d'aniline et qu'on trouve dans la fraction des glucides solubles dans l'alcool, au niveau du stachyose en particulier;

— d'autre part, de l'amidon que rappellent, dans la fraction soluble des glucides, le maltose et la grande quantité de glucose;

— en troisième lieu, enfin, une série d'holosides constituée de fructose et de glucose, dont la tête de file est le saccharose, et qui comporte les polyoses dont les spots apparaissent au-dessus du saccharose par l'urée, ces polyoses étant hydrolysables par la sucrase de levure. C'est de l'existence de cette troisième série d'holosides que relève la présence en grandes quantités de fructose et de saccharose dans la plupart des organes.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Induction expérimentale d'inflorescences tératologiques chez le* Dipsacus silvestris *Mill.*. Note (*) de M. **François Grossin**, transmise par M. Robert Courrier.

Des recherches antérieures effectuées sur un cas de virescence spontanée de *Dipsacus silvestris* Mill., et sur diverses anomalies végétatives et florales induites expérimentalement chez *Zinnia elegans* L. par action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique ([1]), nous ont conduit à étudier l'action de cette substance sur le *Dipsacus silvestris* Mill..

Après des traitements par pulvérisations effectuées selon des fréquences et un rythme que nous ne décrirons pas ici, l'appareil végétatif présente de nombreuses modifications : la phyllotaxie est bouleversée et notamment les feuilles deviennent souvent alternes; les gamophyllomes typiques, formés par la soudure des deux feuilles opposées décussées, subissent des transformations diverses (ouverture unilatérale, soudure en polyphyllome); les feuilles sont constituées parfois de lames soudées à l'axe sur une grande longueur et sont alors réduites au rachis dans leur partie terminale détachée de la tige. On observe également des perturbations anatomiques considérables et nous décrirons ailleurs en détail toutes ces modifications végétatives.

Le capitule normal de *Dipsacus silvestris* Mill. est enveloppé de bractées constituant un involucre; sur le réceptacle convexe et allongé sont disposées les paléoles, bractées épineuses à l'aisselle desquelles sont insérées les fleurs (*fig.* 1). Les capitules ont réagi diversement à l'action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique, et nous classerons ces anomalies en trois groupes : 1° modifications morphologiques des capitules; 2° production de fleurs isolées surnuméraires; 3° prolifération des capitules.

1° Dans 25 % des plantes traitées, le capitule est peu globuleux et sa forme tend vers celle du capitule de *Scabiosa Succisa* L.; le réceptable est aplati et les fleurs sont disposées sur un même plan. Comme dans certains cas étudiés précédemment [P. Gavaudan et G. Debraux ([2])], on observe donc, sous l'influence de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique,

une convergence de formes rapprochant des genres différents d'une même famille.

2° Dans 20 % des cas, on note l'existence de fleurs isolées surnuméraires; elles apparaissent à l'aisselle de feuilles solitaires ou au voisinage de cals néoformés.

A l'aisselle des feuilles solitaires anormalement disposées prend généralement naissance un bourgeon végétatif, générateur d'un nouvel axe muni de feuilles et terminé par un capitule. Dans certains cas, il se différencie un bourgeon floral fournissant une seule fleur, d'ailleurs complète. La morphologie et l'anatomie de ces feuilles isolées permettent de les considérer comme des bractées descendues le long de la tige en entraînant leur fleur axillaire.

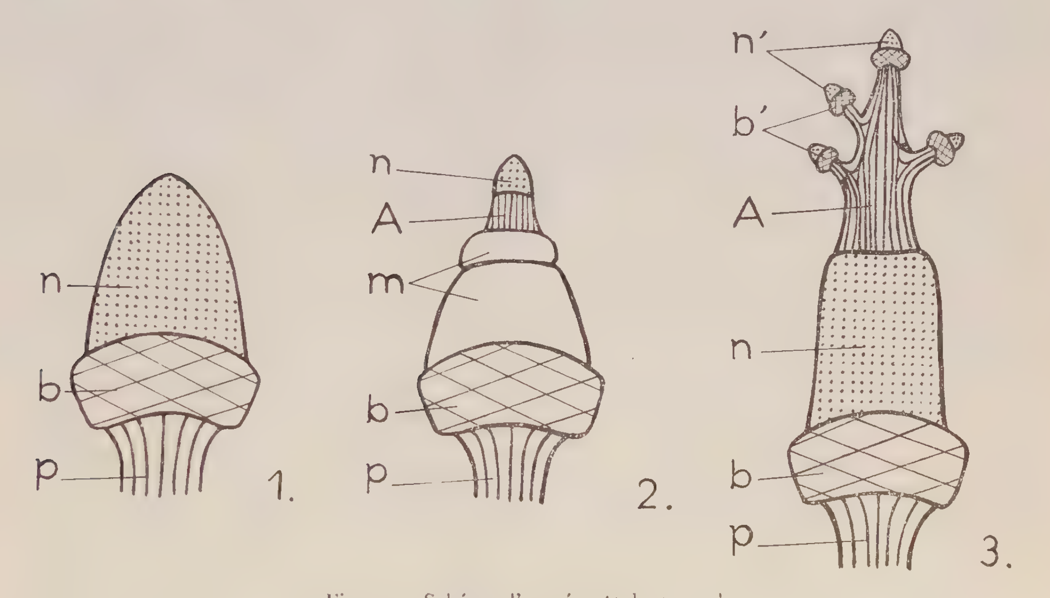


Fig. 1. — Schéma d'un réceptacle normal.

Fig. 2 et 3. — Schémas de réceptacles composites.

p, pédoncule floral à stries porteuses d'épines; *b*, *b'*, zones d'insertion des bractées involucrales; *n*, *n'*, zones normales (une fleur correspond à une paléole); *m*, zones où les rapports fleurs-paléoles sont modifiés; A, zone du réceptacle à prolifération active, purement axiale et végétative.

La présence d'un limbe lamellaire longuement coalescent à la tige est accompagnée de néoformations avec éclatement de cette dernière; le long de la tige s'insèrent une ou plusieurs fleurs isolées surnuméraires à peu près normales, mais à quatre paléoles, ce qui fait penser qu'elles correspondent à des rameaux condensés; des groupes importants de fleurs s'observent aussi lorsqu'un polyphyllome se constitue au-dessous du capitule. Tous ces phénomènes sont évidemment dus à des perturbations de croissance localisées dans le temps, car le capitule terminal est normal.

3° Dans 5 à 10 % des cas, les capitules traités sont devenus des inflorescences prolifères; bien que la complexité des formes varie avec l'époque du traitement, il est possible de distinguer deux types.

a. Dans le cas des proliférations simples, le pédoncule floral présentant des stries caractéristiques porteuses d'épines, s'élargit en bourrelet sur lequel s'insèrent les bractées; au-dessus de cette zone marginale du réceptacle plusieurs paléoles correspondent à une seule fleur, puis les fleurs sont totalement privées de paléoles; à cette zone en succède une autre, dépourvue d'organes floraux et présentant les stries caractéristiques observées sur le pédoncule, mais sans épines; enfin, la zone terminale du capitule est normale, avec une paléole par fleur (*fig*. 2).

b. Dans d'autres cas, on observe plusieurs capitules secondaires qui s'épanouissent indépendamment les uns des autres (*fig*. 3). Un capitule prolifère porté par un pédoncule très épineux est ceinturé par un involucre normal; sa moitié inférieure est normale, mais sa partie supérieure possède quatre ou cinq groupes de fleurs portés par des pédoncules individuels ceinturés chacun par de grandes bractées et qui sont des ramifications de l'extrémité de l'axe. Ces courts pédoncules, dont la base est libre de tout organe floral, divergent sans ordre déterminé; les fleurs sont normales. De Vries ([3]) a signalé l'existence de capitules spontanément prolifères chez *Scabiosa sp.* et a noté la présence de ramifications secondaires des pédoncules.

La ramification du réceptacle floral et l'apparition de bractées involucrales au milieu de l'inflorescence sont dues à la reprise d'une activité végétative induite par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. Cependant il subsiste assez de potentialités sexuelles pour que chaque ramification donne encore naissance à des capitules de second ordre.

Comme dans d'autres recherches du même groupe ([1]), ([2]), l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique se montre un puissant moyen d'investigation permettant d'étudier ici la genèse de fleurs surnuméraires et le phénomène de prolifération accompagné de la transformation d'un capitule en inflorescence composée.

(*) Séance du 1er avril 1957.

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1349.

([2]) *C. R. Trav. Lab. Biol. vég. Fac. Sc. Poitiers*, n° 7, 1954, 6 p., 3 pl.; *Congrès Assoc. franç. Avanc. Sc. Poitiers*, 1954, p. 381-390; *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 236.

([3]) *Espèces et Variétés*, Paris, 1909.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Université de Poitiers.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la détermination quantitative de l'acide cyanhydrique existant en puissance dans les graines et les tourteaux de lin.* Note de M. **Émile André** et Mlle **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours de recherches concernant l'utilisation du tourteau de lin pour la nourriture du bétail, nous avons été amenés à pratiquer un nombre important de dosages de la quantité d'acide cyanhydrique que peut dégager la poudre de tourteau de lin après macération dans l'eau à température modérée. Nous avons été frappés par les très faibles teneurs en acide cyanhydrique décelées par nos analyses. Elles étaient presque toujours inférieures à celles que l'on obtient lorsqu'on opère le même dosage sur des graines de lin. La seule explication qui peut venir à l'esprit, c'est que le traitement que subissent ces graines dans l'industrie détruit plus ou moins complètement le ferment linase qui décompose le linamaroside en CNH, acétone et glucose. Voici quelques exemples :

Quantité d'acide CNH *dégagée par* 1000 g *de* :

Tourteaux de lin. Origine des tourteaux.	Teneur en CNH ‰.	*Graines de lin.* Origine des graines.	Teneur en CNH ‰.
N° 1. (Commerce)	0,14	Graines U. S. A. (Nourylande)	0,26
N° 2. Tourteau de pression (Argentine)	0,13	Lin pervenche (Loiret)	0,26
N° 3. » d'extraction (Dieppe)	0,10	Lin type Maroc (Loiret)	0,24
N° 4. » » (Nourylande)	0,18	Lin pastel (Loiret)	0,22

Pour vérifier notre hypothèse nous avons réalisé l'expérience suivante :

Les dosages opérés sur les tourteaux ont été refaits mais, cette fois, nous avons apporté un supplément de linase en ajoutant dans chaque essai une petite quantité (2 g) de graine de lin broyée. Sans doute nous apportions aussi un supplément de CNH, mais un dosage préalable opéré sur la graine auxiliaire permettait facilement de faire la correction nécessaire. On trouvera ci-dessous les résultats de nos essais.

Dosages comparés d'acide CNH *faits sur des tourteaux de lin avec ou sans addition de poudre de graines de lin fraîches.*

Tourteaux.	CNH pour 1000 g sans addition de graines.	Avec addition de graines.	Proportion de l'accroissement.
N° 1. (Commerce)	0,14	0,42	3,0
N° 2. (Argentine)	0,13	0,32	2,5
N° 3. (Dieppe)	0,10	0,43	4,3
N° 4. (Nourylande)	0,18	0,37	2,0

Les valeurs obtenues quand on apporte un renfort de linase sont consi-

dérablement accrues. L'accroissement enregistré est dans le rapport de 1 à 2,0 pour le cas où il est le plus faible et de 1 à 4,3 pour celui où il est le plus grand. Le traitement que subissent les graines dans les huileries atténue donc grandement l'activité de la linase sans toutefois la supprimer. Par contre, il paraît être sans action sur le linamaroside.

Restait à démontrer que c'est bien pendant le traitement industriel que se produit l'abaissement d'activité de la linase. Pour cela nous avons réalisé l'expérience suivante : des graines de lin de récolte récente ont été épuisées dans une allonge de Soxhlet par l'essence légère de pétrole (É 60-70°). Le produit déshuilé a été débarrassé du solvant qu'il retenait, par exposition prolongée à l'air. On a pratiqué alors : 1° le dosage de l'acide CNH dans la poudre de graines nature; 2° dans la poudre privée de lipides. Le premier résultat permettait de calculer, connaissant la teneur en huile des graines, la quantité de CNH que devait dégager la poudre déshuilée. La comparaison du résultat calculé et du résultat expérimental permettait de vérifier que rien d'anormal ne survient au cours du traitement subi par les graines au laboratoire.

Résultats comparés des dosages de CNH *pratiqués sur les poudres des graines de lin nature et sur celles des mêmes graines déshuilées.*

Graines.	1. Teneur en huile (%).	2. Teneur des graines nature en CNH ‰.	3. Teneur de la poudre des graines déshuilées en CNH ‰.	4. Teneur en CNH ‰ des graines calculée d'après les chiffres de la colonne 3.	Concordance
Lin pays (Rennes)............	32,8	0,21	0,33	0,22	Bonne
Lin type Maroc (Rennes)......	34,4	0,28	0,41	0,27	»
Lin U. S. A. n° 4 (Nourylande).	34,3	0,26	0,39	0,26	»
Lin n° 7 (Nourylande)........	35,7	0,20	0,33	0,21	»

CYTOLOGIE. — *Hétérogénéité des granulocytes basophiles du sang humain normal.* Note (*) de M. **Maurice Piette** et Mme **Colette Piette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des granulocytes basophiles colorés par l'Azur I dans des conditions définies sont suivis microscopiquement en immersion dans de l'eau distillée. Cet examen révèle que les granulations d'une cellule se décolorent dans des temps très variables. De même, une étude du temps de décoloration complète effectuée sur 100 cellules montre que celui-ci oscille dans de très larges limites (6 à 115 mn).

Les étapes successives de maturation des granulations protoplasmiques des granulocytes basophiles du sang humain font ressortir une estérification progressive par l'acide sulfurique de la molécule d'acide hyaluro-

nique, aboutissant à l'héparine, dont chaque unité disaccharique peut théoriquement porter 1 à 4 groupements SO_4 [1]. On peut penser que ces modifications doivent être progressives, n'affectant pas au même moment toutes les cellules, voire même toutes les granulations d'une même cellule. L'hétérogénéité cytologique qui doit en résulter apparaît par exemple après coloration de Mac-Manus (Acide périodique-Réactif de Schiff), ainsi que nous l'avons déjà signalé [3].

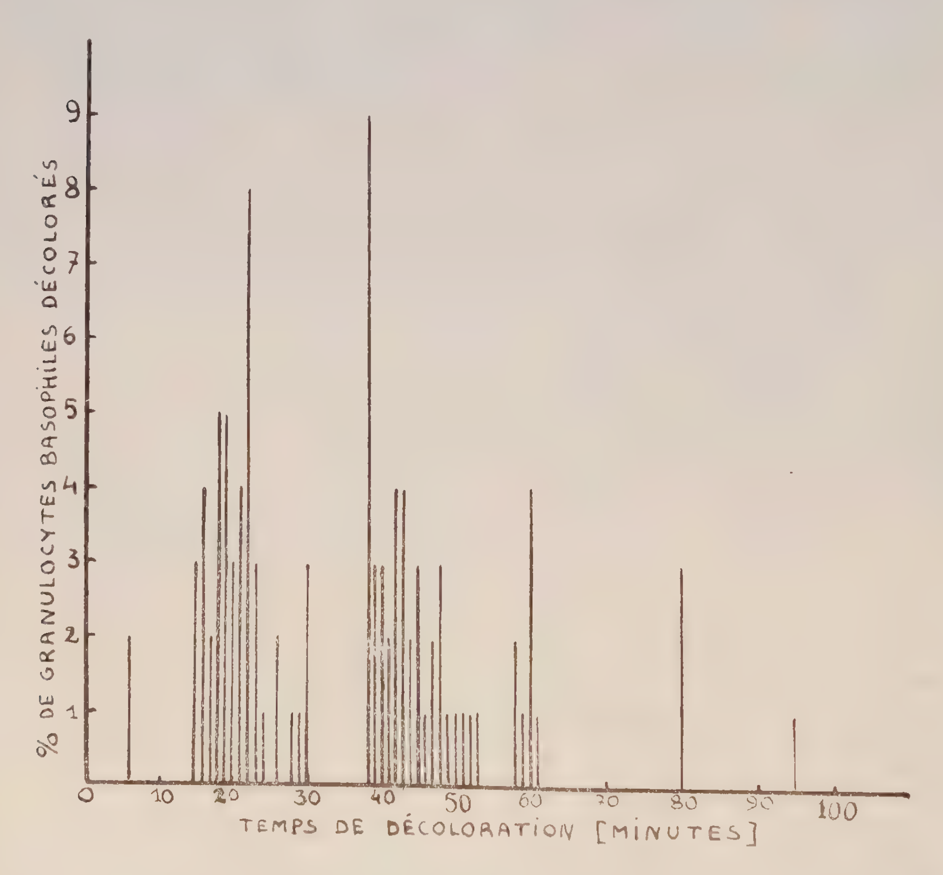
Les divers composés caractérisant les stades successifs de la synthèse héparinique sont connus, de plus, pour être doués d'une activité métachromatique très différente, du moins en solution. Le fait est peut-être en relation avec ce que révèle l'examen des granulocytes basophiles (colorés par des méthodes évitant la solubilisation des granulations), qui fait apparaître de façon constante des différences parfois très importantes dans l'intensité de la coloration. Il convient cependant de juger prudemment ce phénomène, car il peut simplement s'agir d'une concentration locale variable en composé métachromatique.

Bien que le mécanisme intime de la réaction métachromatique soit encore assez mal connu, on peut penser que plus les composés sont doués d'affinité pour le colorant utilisé, plus grande doit être la résistance vis-à-vis d'agents susceptibles de dissocier le complexe substrat-colorant formé. Nous rapportons dans cette Note nos observations obtenues avec l'eau distillée, utilisée comme agent d'hydrolyse dans les circonstances suivantes : des frottis de sang d'individus normaux sont colorés, immédiatement après séchage, pendant 300 s en milieu hydro-alcoolique à pH 4 suivant une technique préconisée par l'un de nous [2], mais en remplaçant l'Azur II par l'Azur I, exempt de bleu de méthylène. Après un lavage à l'eau de quelques secondes et un séchage très rapide, un granulocyte basophile est repéré par un examen à sec et cerclé d'un trait de crayon gras. A un instant déterminé, une goutte d'eau distillée est déposée sur la surface ainsi délimitée et l'excès enlevé pour ne laisser subsister qu'un mince film de liquide permettant l'observation de la cellule avec un fort objectif à sec ($\times$ 40). La cellule est dessinée au cours de la première minute d'examen, qui est poursuivi jusqu'à décoloration totale, en renouvelant fréquemment l'eau, afin d'éviter toute dessiccation.

L'observation fait ressortir que si certaines granulations se décolorent complètement en quelques minutes, d'autres exigent 20, 30, 60, 90 mn, et même plus. Bien que les granulations intensément colorées au départ montrent le plus souvent une résistance particulière, de fréquentes exceptions existent. La vitesse de pénétration de l'eau ne semble pas devoir être mise en cause : en effet, cette pénétration est extrêmement brève dans un élément aplati par l'étalement et dont la taille est de l'ordre de 20 μ. D'ailleurs, les granulations périphériques sont, aussi fréquemment que les

centrales, les dernières à se décolorer. Celles qui offrent le plus de résistance laissent subsister, après décoloration totale, un stroma de teinte grisâtre.

L'étude du sang d'une dizaine d'individus normaux, portant sur de nombreux granulocytes basophiles choisis en divers points des frottis, montre qu'il s'agit d'une propriété générale. Le temps de décoloration complète étant extrêmement variable, nous avons étudié ensuite 100 granulocytes basophiles provenant d'un même individu. Ne sachant si le phénomène pouvait être influencé par le temps séparant la coloration de l'examen proprement dit, nous avons effectué un frottis nouveau pour chaque cellule à examiner. Les résultats sont consignés dans le graphique ci-dessous, faisant apparaître, outre les différentce de comportement déjà signalées, l'existence de deux groupes plus importants que les autres.



Ces résultats pouvant cependant être discutables du fait qu'il s'agit de 100 granulocytes pris au hasard à des jours inévitablement différents, nous avons dans un deuxième temps repris ces expériences sur un mode différent : plusieurs frottis de sang du même individu ont été colorés en même temps et soumis à une exploration systématique dans des conditions déjà précisées par nous antérieurement ([3]), en prenant soin de repérer

chaque cellule par sa place (chariot de microscope avec échelle graduée) et sa structure (dessin). L'examen a été pratiqué à l'immersion avec de l'huile de cèdre et celle-ci soigneusement éliminée ultérieurement par plusieurs lavages au toluène. Tenant compte des données de la première expérience, nous avons ensuite plongé les lames dans de l'eau distillée pendant des temps dépassant ceux qui correspondaient à divers groupes de décoloration, ceci dans le but de décolorer complètement un pourcentage donné de cellules. Nous avons ainsi réalisé quatre immersions successives de 10, 24, 36 et 30 mn, correspondant à des temps de décoloration totaux de 10, 34 (10 + 24), 70 (10 + 24 + 36), et 100 (10 + 24 + 36 + 30) mn, et vérifié toutes les cellules après chaque immersion aqueuse.

Les résultats ont assez fidèlement corroboré ceux de la première expérience. En effet, les pourcentages des cellules décolorées en 10, 34, 70 et 100 mn sont respectivement de 2, 47, 96 et 100 pour la première expérience et de 2, 48, 94 et 98 pour la deuxième. Dans cette dernière, il subsistait, après 100 mn, deux granulocytes basophiles montrant encore quelques granulations colorées, qui disparurent en 110 et 115 mn.

Ces différences de comportement sont vraisemblablement en rapport avec la solubilité et les caractéristiques du complexe colorant-substrat, qui conditionnent, selon certains, le pouvoir métachromatique (4). Il faut noter de plus que le substrat lui-même n'est pas toujours complètement lysé après le séjour dans de l'eau distillée, comme en témoigne la possibilité (toutefois partielle) d'une recoloration ultérieure de la cellule. Par ailleurs, l'hétérogénéité de comportement des granulations cytoplasmiques a probablement d'autres raisons, en particulier le degré d'estérification sulfurique du mucopolysaccharide qu'elles contiennent, qui fait l'objet de nos recherches actuelles.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) J. E. JORPES et S. GARDELL, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 267.

(2) M. PIETTE, *Ann. Pharm. Fr.*, 13, 1955, p. 681.

(3) M. PIETTE et C. PIETTE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2775.

(4) K. W. WALTON et C. R. RICKETTS, *Brit. J. Exper. Path.*, 35, 1954, p. 227.

(*Laboratoire d'Hématologie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Relations entre les hypomorphoses et l'hétéroploïdie consécutives à un choc hypothermique appliqué à l'œuf fécondé du Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note de M. **JEAN-CLAUDE BEETSCHEN**, présetée par M. Robert Courrier.

Les larves hypomorphes présentent des anomalies caryologiques généralement complexes, mais dont la nature permet cependant de concevoir l'existence d'une action morphogénétique directe du choc hypothermique sur les structures cytoplasmiques.

La réfrigération brutale d'œufs de Pleurodèle dans les 10 mn suivant la fécondation entraîne l'apparition, chez les survivants, de divers types d'hétéroploïdie [1] et d'hypomorphoses [2]. Pour analyser les relations entre ces deux catégories de phénomènes, nous avons étudié 41 larves hypomorphes obtenues dans une première série d'expériences [2]. Les examens cytologiques ont été faits essentiellement sur les extrémités caudales, après coloration de Feulgen ou imprégnation argentique [2].

Ces 41 larves se répartissent comme suit :

10 haploïdes;
1 diploïde;
4 triploïdes;
1 haplo-diploïde;
1 hyperdiploïde-triploïde;
13 mosaïques complexes;
11 indéterminées, très hypomorphes.

Il convient de noter que trois de ces larves, correspondant aux formules respectives $2n$, hyper $2n$-$3n$, et $3n$, n'étaient que très légèrement hypomorphes et ont présenté une régulation morphologique ultérieure.

Les individus du type mosaïque complexe sont dans l'ensemble triploïdes, d'après les numérations chromosomiques, mais on y observe des groupes cellulaires à noyaux de tailles très inégales, avec 1, 2, 3, 4, 5, 6, et même 11 nucléoles.

Nous avons observé chez ces diverses larves, mais surtout chez les mosaïques, de nombreuses anomalies caryologiques, dont certaines ont d'ailleurs été vues chez d'autres espèces [3], [4]. Nous noterons en particulier :

1° Noyaux à contours très irréguliers; fusion des nucléoles entre eux.

2° Séparation incomplète des deux lots chromosomiques à l'anaphase et à la télophase, aboutissant à la formation de ponts filamenteux internucléaires.

3° Mitoses multipolaires, anaphases irrégulières et pertes de chromosomes donnant naissance à des micronoyaux [5], pycnotiques ou non [5].

4° *Une des anomalies les plus remarquables est la suivante :* à *l'anaphase*, les centromères ne se sont pas divisés, bien que les chromosomes soient nettement fissurés, et ceux-ci se trouvent répartis au hasard en deux lots inégaux. De telles figures doivent donner deux noyaux-fils plus ou moins aneuploïdes, dont les ploïdies seront respectivement supérieure et inférieure à celle du noyau d'origine.

5° Enfin, le phénomène précédent coexiste dans nos préparations avec de « fausses plaques équatoriales » à chromosomes fissurés, mais épars, génératrices d'endopolyploïdie, le fuseau étant ici absent ou inhibé [6].

De l'étude de ces anomalies, on peut conclure que les caractères cytologiques des mosaïques aneuploïdes complexes ne doivent pas remonter

aux premiers stades du développement de l'œuf, mais relever de phénomènes se manifestant seulement avec un certain retard.

Le choc thermique déterminant à la fois l'apparition d'hypomorphoses et celle d'anomalies caryologiques, quelles sont les relations entre ces deux types de phénomènes ? Pour étudier ce problème, nous avons procédé à divers examens comparatifs.

Nous avons observé en particulier sept mosaïques complexes issues d'une même ponte réfrigérée pendant 20 h, et qui forment une série où la régression morphologique est de plus en plus marquée, allant de la microphtalmie seule à une microphtalmie et une microcéphalie très accentuées, jointes à une torsion et un raccourcissement du corps et de la queue. Des anomalies caryologiques sont présentes dans tous les cas, mais avec des fréquences variables et qui ne correspondent pas étroitement aux diverses étapes de la régression morphologique.

D'autre part, si beaucoup d'haploïdes sont microcéphales et microphtalmes à divers degrés, l'un d'eux étant même anencéphale, nous en avons observé d'autres, dont la morphologie céphalique était normale et qui pouvaient même se nourrir.

Inversement, l'examen de l'ensemble des larves anormales permet de constater que des individus caryologiquement différents présentent des hypomorphoses très comparables.

Il faut enfin mentionner qu'on a constaté chez *Triturus viridescens*, *mais sur des larves morphologiquement normales* (⁶), la présence d'anomalies caryologiques souvent semblables à celles que nous avons observées.

En conclusion, bien que les hypomorphoses coexistent très généralement avec une hétéroploïdie souvent complexe, les relations de causalité première entre celle-ci et celles-là ne sont pas évidentes. On doit envisager l'existence d'une double action possible du choc hypothermique sur l'œuf fécondé. D'une part, l'appareil mitotique est perturbé, certains effets pouvant ne se manifester qu'avec quelque retard. D'autre part, le choc provoquerait des anomalies morphogénétiques liées à une végétalisation du germe (²), à la suite d'une modification *directe* des structures cytoplasmiques. Cette interprétation ne préjuge évidemment pas des incidences que peut avoir une constitution chromosomique anormale sur la physiologie ainsi que sur la morphogénèse ultérieure de l'individu, en particulier après l'éclosion.

(¹) L. Gallien et H. Mugard, *C. R.*, *Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 657.

(²) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1959.

(³) C. Henley, *Biol. Bull.*, 98, 1950, p. 1.

(⁴) C. B. Blair, *J. Exp. Zool.*, 120, 1952, p. 343.

(⁵) M. Fischberg, *Genetica*, 24, 1947, p. 213.

(⁶) G. Fankhauser et R. R. Humphrey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 38, 1952, p. 1073.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Les cellules situées à l'extrémité postérieure du blastème de l'uretère primaire jouent un rôle capital dans l'édification du conduit : démonstration expérimentale chez le Crapaud* (Bufo bufo *L.*). Note de MM. **Roger Cambar** et **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Maurice Caullery.

Des résultats expérimentaux variés ont démontré que, chez les Batraciens, l'uretère primaire est édifié progressivement par allongement vers le rectum d'un blastème initial, accolé au pronéphros. Les cellules constituant la partie postérieure du blastème paraissent prendre une part active à cette morphogenèse (Ti-Chow-Tung et Su-Hwei-Ku) [1]. L'analyse expérimentale détaillée de leur rôle fait l'objet de ce travail.

Matériel et méthodes. — Nous utilisons des embryons de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.); au stade III_1 (taille : 3,5 mm) [2]. Le blastème urétéral mesure alors 600 μ de longueur environ et possède approximativement 700 cellules. Il est encore massif, compact sur presque toute sa longueur. Le blastème décroît brusquement de volume vers son extrémité postérieure et se termine par une traînée de cellules non cohérentes, étirée sur 100 μ environ (sur coupes transversales, nombre moyen de cellules du blastème compact : 12, puis décroissant de 4 à 1 dans la traînée cellulaire). Le nombre de ces cellules sub-blastématiques, précédant le blastème compact, est de 50 à 60.

Trois types d'expériences ont été réalisés, unilatéralement (*voir* schémas) et qui ont pour objet l'ablation du blastème urétéral, à l'exception d'un nombre mesurable et variable de cellules blastématiques terminales, laissées intactes, en situation typique.

Type A. — Ablation du blastème, à l'exclusion des cellules sub-blastématiques.

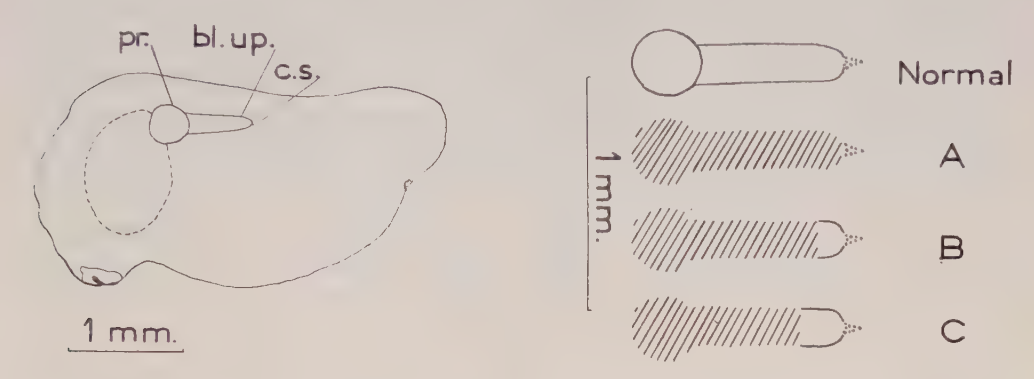
Type B. — Ablation du blastème, mais conservation d'une minime portion postérieure (100 cellules environ), ainsi que des cellules sub-blastématiques.

Type C. — Même type que B, mais conservation d'une portion du blastème double de la précédente (200 cellules environ).

Dans tous les cas, on supprime le pronéphros adjacent, afin d'éviter toute hydronéphrose.

Résultats. — Les cellules laissées en place subissent toujours, quel que soit leur nombre, la migration normale vers le rectum. Leur état indifférencié, leur faible nombre ne permettent pas de les distinguer avec sûreté sur coupes, pendant et même au terme de leur migration. Mais il est certain qu'après avoir atteint leur situation définitive, elles se divisent et se différencient en un court uretère. En effet, on observe toujours l'induction d'un mésonéphros miniature au contact de l'uretère partiel édifié,

preuve tangible de la présence de matériel cellulaire urétéral. La longueur de cet uretère est variable d'après le type d'opération, mais sa structure et sa situation sont typiques. Son extrémité postérieure est normalement située au contact du rectum, avec lequel elle communique.



A gauche : embryon au moment de l'opération. *bl. up.* : blastème de l'uretère primaire ; *c. s.* : cellules sub-blastématiques ; *pr.* : pronéphros.

A droite : les différents types d'opérations (les régions hachurées ont été enlevées).

Si les cellules sub-blastématiques sont seules conservées (*type A*), l'uretère partiel est court. Il n'est différencié que 20 jours après l'opération. Il possède alors sa taille définitive, voisine de 1/4 de la longueur normale du conduit (mesurée entre le pronéphros et le rectum). Dans les expériences du *type B*, la partie d'uretère formée est plus longue; elle atteint les 2/5e environ de la longueur normale du conduit. Son développement est plus rapide : 8-10 jours. Les expériences du *type C* donnent des résultats comparables, mais la portion d'uretère développé devient égale à la moitié, au moins, de sa longueur normale et le délai de formation est réduit à 5-6 jours.

L'ensemble de ces résultats a été confirmé par des sections transversales complètes d'embryons (stade III_1), pratiquées à divers niveaux du blastème urétéral. Dans l'hémi-embryon postérieur, on isole donc un nombre connu, et variable à volonté, de cellules blastématiques. Elles y évoluent conformément aux résultats précédemment décrits.

Conclusions. — Ces résultats prouvent le rôle capital joué par le petit nombre de cellules sub-blastématiques au cours de la morphogenèse normale de l'uretère primaire. Non seulement elles guident les cellules du blastème compact pendant leur migration vers le rectum, mais encore elles apportent une contribution quantitative importante au développement du conduit excréteur. Bien que, numériquement, elles n'atteignent que le 15e environ de la totalité des cellules du blastème, elles édifient le quart postérieur du conduit, toujours situé au contact immédiat du rectum. L'addition aux 50 cellules sub-blastématiques (*type B*) d'un nombre double de cellules

appartenant au blastème compact n'augmente pas dans la même proportion la longueur de la partie d'uretère édifiée. Il est nécessaire d'ajouter environ 200 cellules du blastème aux cellules sub-blastématiques pour observer la formation d'un uretère partiel de longueur égale à la moitié du conduit normal (*type C*). On constate donc que les 50 cellules sub-blastématiques édifient une longueur d'uretère égale à celle que provoque l'addition des 200 cellules distales du blastème compact. Notons, d'autre part, que le délai de formation de la portion d'uretère primaire est d'autant plus court que le nombre des cellules blastématiques conservées est plus grand. Ce résultat était prévisible.

Les différentes cellules du blastème urétéral en voie d'allongement possèdent donc, d'après leur situation dans ce blastème, des potentialités morphogènes différentes. Les différences s'expriment par la variation, non seulement de la quantité d'uretère primaire édifiée, mais aussi, semble-t-il, de la localisation même de cette portion d'uretère. Ces potentialités morphogènes paraissent décroître progressivement depuis l'extrémité bourgeonnante du blastème jusqu'à la base de ce dernier, au contact du pronéphros. Il n'est pas possible, pour le moment, de préciser quels sont les facteurs responsables de ces variations régionales, observées le long du blastème. Dans le blastème encore quiescent, avant tout allongement, les cellules sont-elles déjà hétérogènes, ou bien, plus vraisemblablement, le deviennent-elles dès le début de leur migration, en conséquence des nouvelles relations spatiales contractées ? Il nous paraît possible d'apporter prochainement une réponse expérimentale.

(1) *J. Anat.*, 78, 1944, p. 52-67.
(2) R. Cambar et J.-D. Gipouloux, *Bull. Biol.*, 90, 1956, p. 198-217.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ZOOLOGIE. — *Origine des membranes de l'œuf chez* Leander serratus (*Pennant*), *Crustacé Décapode*. Note de Mme **Annie Weill-Raynal**, présentée par M. Louis Fage.

La membrane interne de l'œuf est formée dans l'ovaire. La membrane externe est sécrétée par l'épithélium des oviductes et non par les glandes cémentaires des pléopodes.

La théorie généralement admise sur l'origine des membranes de l'œuf chez les Crustacés Décapodes est basée sur le travail de C. M. Yonge (1938) (6), relatif à *Homarus vulgaris*; l'auteur généralise ses résultats à l'ensemble des Décapodes et expose les théories antérieurement émises sur ce problème.

Chez les Décapodes (à l'exception des Pénéidés dont la ponte n'est pas attachée au corps), les œufs sont fixés aux soies non plumeuses des pléopodes pendant toute la durée de l'incubation. Le mode de fixation et la répartition peuvent varier d'un groupe à l'autre. Selon Yonge, ces œufs possèdent une membrane interne, chitineuse, absente dans l'ovaire, sécrétée par l'épithélium des oviductes, et une membrane externe, de nature épicuticulaire, sécrétée par les glandes tégumentaires des pléopodes ou glandes cémentaires. Chez *Homarus vulgaris*, ces glandes, en très grand nombre dans les pléopodes de la femelle, auraient un cycle sécrétoire en relation étroite avec la ponte.

L'étude de ces glandes, entreprise chez *Porcellana longicornis* et *Porcellana platycheles* (Anomoures), n'a pas donné de résultats concordant avec ceux obtenus par Yonge chez *Homarus vulgaris* : chez les femelles, les glandes, très peu nombreuses, irrégulièrement réparties, parfois absentes, ne présentent pas d'activité particulière au moment de la ponte. Chez les mâles, au contraire, elles sont présentes en très grand nombre et en toute saison dans l'unique paire de pléopodes. Il était donc permis d'émettre un doute sur l'exactitude ou la valeur générale de la théorie avancée par Yonge. L'hypothèse du rôle des glandes tégumentaires des pléopodes dans la formation de la membrane externe des œufs a été, chez *Porcellana*, écartée de façon définitive par les résultats expérimentaux suivants : la section basilaire des trois paires de pléopodes n'entraîne aucune modification dans la constitution des œufs qui sont pondus normalement avec leurs deux membranes.

Ces recherches ont été reprises chez *Leander serratus*, où l'observation de l'ovaire, visible par transparence, permet de déterminer des stades de vitellogénèse (V_1 à V_5, P. Drach, 1955) [1]; par le repérage combiné des stades d'intermue et de vitellogénèse, il est possible de suivre l'évolution parallèle de l'ovaire et des oviductes, et de prévoir la ponte de façon précise. L'ablation des pléopodes a également démontré qu'il n'existe pas de relation causale entre la présence des glandes tégumentaires dans les pléopodes et la sécrétion de la membrane externe des œufs.

Des coupes sériées d'œufs pondus en l'absence de pléopodes, d'œufs normalement accrochés, d'ovaires et d'oviductes à tous les stades de vitellogénèse ont permis de préciser l'origine des deux membranes (fixateurs : Helly, Duboscq-Brasil). Les coupes d'ovaires au stade V_5 indiquent la présence d'une membrane se colorant en bleu par l'azan, en vert par la safranine-vert lumière, et positive à la réaction de Hotchkiss. Cette membrane avait été remarquée chez d'autres espèces par C. Ishikawa (1885), H. C. Bumpus (1891), F. H. Herrick (1896), F. Bloch (1933). Les coupes d'oviductes effectuées aux cinq stades de vitellogénèse révèlent l'existence d'un cycle sécrétoire en relation avec la ponte.

L'épithélium, de V_1 à V_5, évolue nettement vers un type glandulaire : les cellules, d'abord basses, augmentent de taille; la lumière diminue; l'oviducte, au stade V_5, apparaît très plissé en coupe transversale. Dès le stade V_3, une sécrétion apparaît dans la lumière, se colorant en bleu par l'azan, en vert par la safranine-vert lumière, positive à la réaction de Hotchkiss, métachromatique au bleu de toluidine, se colorant fortement par le bleu alcian et la fuchsine paraldéhyde, tous caractères indiquant qu'il s'agit d'un mucopolysaccharide acide. Au stade V_5, la sécrétion remplit toute la lumière de l'oviducte, mais se transforme en perdant son caractère acide. Elle présente des plages centrales se colorant en rouge par l'azan et la safranine-vert lumière, Hotchkiss positives quoique avec une couleur différente, ne donnant plus la réaction métachromatique avec le bleu de toluidine, ne se colorant plus par le bleu alcian, ni par la fuchsine paraldéhyde même après oxydation permanganique légère, donnant la réaction métachromatique avec le bleu de toluidine après oxydation. Ces plages ne prennent cependant pas la teinte violette des mucoïdes avec l'hémalun picro-indigocarmin, et l'action prolongée du carmin de Best reste sans effet.

Toutes les réactions de la sécrétion à l'état final sont très fidèlement reproduites par la membrane externe des œufs. Il semble donc possible de reconnaître aux oviductes le rôle jusqu'alors attribué aux glandes tégumentaires des pléopodes. Ces appendices auraient un rôle d'ordre mécanique permettant la formation éventuelle du « funicule » aux dépens de la membrane externe et d'une façon générale la fixation à l'abdomen. La membrane se solidifie au contact de l'eau de mer après la fécondation.

Ces résultats infirment la théorie de Yonge et nous rapprochent de quelques auteurs anciens, qui, sans en apporter de preuve décisive, étaient favorables à l'hypothèse d'un rôle des oviductes dans la formation de la membrane externe des œufs chez les Décapodes [M. P. Erdl, 1843; C. Ishikawa, 1885; H. C. Bumpus, 1891; A. Scott, 1902; F. H. Herrick, 1911 (²)], opinion reprise plus récemment par R. Parameswara Aiyer, 1953 (⁴).

Des recherches ultérieures permettront de déterminer s'il existe chez les *Natantia*, des glandes tégumentaires localisées à la face ventrale de l'abdomen semblables aux glandes mises en évidence chez *Homarus* F. H. (Herrick, 1911), *Cambarus* (G. C. Stephens, 1952) (⁵), *Potamobius* (Z. Malaczynska-Sucheitz, 1956), (³)et à préciser éventuellement leur rôle.

Une généralisation des résultats jusqu'ici obtenus sera tentée à l'échelle des Décapodes.

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 2079.

(²) *Bull. U. S. Bur. Fish*, **29**, 1911, p. 149.

(³) *Bull. Soc. Amis Sc. Lettres*, Poznan, **13**, 1954 paru 1956, p. 301-323.

(⁴) *J. zool. Soc. India*, **5**, n° 2, 1953, p. 227-234.

(⁵) *Biol. Bull. Woods Hole*, **103**, 1952, p. 242-258.

(⁶) *Proc. Zool. Soc.* (London), **107 A**, 1938, p. 499-517.

(*Station biologique de Roscoff et Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *La nature sécrétoire des lophocytes de l'Éponge siliceuse* Chondrosia reniformis *Nardo*. Note (*) de M. **Max Pavans de Ceccatty**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Publication de 1952, Ankel et Winterman-Kilian ([1]) ont décrit des cellules hautement différenciées, les lophocytes, découvertes chez une Éponge d'eau douce, *Ephydatia fluviatilis*. Ces éléments sont caractérisés par un pinceau de filaments ténus, insérés à l'extrémité d'une hampe protoplasmique rétractile. La morphologie des lophocytes et leur situation au sein d'un épithélium double suggéraient à ces auteurs la possibilité d'un rôle nerveux. Ayant retrouvé des éléments semblables chez une autre Éponge siliceuse, *Pachymatisma johnstonni*, nous avons été conduits à contester cette hypothèse ([2]).

Les observations que nous venons d'effectuer sur une troisième Éponge siliceuse, *Chondrosia reniformis* Nardo, apportent de nouvelles données. Cette Éponge tétractinellide a été récoltée en Méditerranée, au large de Sfax (Tunisie), dans le golfe de la Petite Syrte. Elle est dépourvue de squelette et, fait important, son mésenchyme est de nature fibrillaire, condensé en faisceaux entrecroisés, particulièrement denses au niveau de la couche dermique.

C'est au sein de ce mésenchyme, à la périphérie comme au cœur de l'Éponge dans les zones des corbeilles, que sont nettement visibles les lophocytes. Dans la presque totalité des cas, la touffe de fibres caractéristiques ne s'insère pas au sommet d'un prolongement protoplasmique rétractile, mais directement sur le corps cellulaire, dans la moitié correspondant au pôle du pinceau. Néanmoins, dans l'axe de ce faisceau de filaments, la cellule envoie un prolongement de diamètre progressivement décroissant, et sur lequel s'insèrent encore des fibres. Autrement dit, nous relevons surtout la présence de ce type morphologique que Ankel et nous-mêmes avons décrit comme une « forme contractée » du lophocyte. Le protoplasme cellulaire contient des granulations multiples et, au pôle opposé à celui du pinceau, émet de fins pseudopodes en pointes. La concentration de ces éléments ne présente plus de zones électives (comme chez *Ephydatia* et *Pachymatisma*). Les lophocytes sont uniformément répartis dans le mésenchyme et sont soumis à l'extension de celui-ci, dans la profondeur des tissus comme en surface.

Les fibres du pinceau, caractéristique de ces cellules, sont en continuité directe avec celles des faisceaux entrecroisés qui constituent la trame de la substance fondamentale du mésenchyme. Nous n'avons donc plus affaire à des structures isolées les unes des autres, mais à des rubans fibrillaires au

bout desquels se trouvent des cellules mobiles, les lophocytes, qui circulent librement au sein des tissus en sécrétant dans leur sillage les faisceaux de fibres longitudinales parallèles.



L'observation de lophocytes isolés, avec les filaments de leur pinceau nettement interrompus au bout d'une certaine longueur, est à mettre sur le compte des coupes au microtome qui sectionne les faisceaux dès qu'ils sortent du plan de la préparation. D'autre part, l'examen systématique de préparations d'épaisseur croissante (de 2 à 10 μ), colorées selon des techniques diverses (hématoxyline, Feulgen, bleu trypan, complexe ammoniaco-argentique), nous a montré que, même dans les cas où le ruban fibrillaire n'est pas sectionné, les réactions colorées sont plus intenses dans la partie proximale du ruban, proche de la cellule, et prêtent donc à confusion en laissant croire à la discontinuité.

Ainsi, chez *Chondrosia reniformis*, les lophocytes apparaissent comme des éléments sécréteurs, assimilables soit aux cellules conjonctives souches de la substance fondamentale, amorphe et homogène, de la plupart des Éponges, soit aux cellules squelettogènes d'un type semblable à celui que nous avons décrit chez *Halisarca* ([3]), Éponge tétractinellide dépourvue de spicules et de spongine, proche de la *Chondrosia*. Indiscutablement distincts des éléments musculaires ou nerveux, ces lophocytes correspondent à une différenciation « glandulaire », particulièrement active chez des Éponges dépourvues de squelette rigide (*Chondrosia*), ou bien, en ce qui concerne

les Spongiaires possédant un squelette (*Ephydatia* et *Pachymatisma*), concentrée dans les territoires où la trame conjonctive joue un rôle de soutien important.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(1) *Z. Naturforsch.*, 7, 1952, p. 475-481.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1447.

(3) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 17, 1955, p. 203-288.

(Faculté des Sciences, Montpellier, Hérault.)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Sphégides (Hyménoptères). Les activités en relation avec la proie, chez* Liris nigra *V. d. L.* (= Notogonia pompiliformis *Panz*). Note de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

1. *Capture et préparation des proies.* — Les proies de *Liris nigra* sont des Gryllides de diverses espèces, pris à différents stades de leur développement. D'ordinaire, la chasse débute par une activité ambulatoire qui met en contact le chasseur et sa proie. Cette dernière ayant une tendance à fuir, le *Liris* la poursuit en s'aidant surtout de la vue, et cherche à s'emparer du Grillon en le saisissant, à l'aide des mandibules et aussi des membres, par une patte postérieure, le plus souvent. Puis la première piqûre est infligée, immobilisant les pattes postérieures du Grillon, dont la fuite est ainsi ralentie; la paralysie sera complète après l'administration de deux autres piqûres.

Dans la paralysie typique, l'aiguillon est introduit successivement *de l'arrière vers l'avant* et *du même côté* du Grillon, dans les trois points suivants : base d'une des pattes postérieures (*devant* ou *derrière* celle-ci), base d'une patte antérieure (à l'arrière de celle-ci), pli du cou, légèrement de côté. De nombreuses variantes ont cependant été observées dans le nombre, la succession, l'emplacement, des piqûres. Notons que si un Grillon (déjà paralysé, par exemple) ne réagit pas à l'attaque du Sphégide, ce dernier ne lui inflige généralement que les deux dernières piqûres; la première étant absente ou seulement esquissée.

Après l'avoir paralysée et l'avoir *retournée* sur le dos (si elle n'était pas déjà dans cette position), le Sphégide fait subir à la proie une « préparation »; il se place ventre contre ventre avec elle et lui malaxe alternativement la base des pattes antérieures, en prélevant en même temps (mais non toujours) des humeurs à la proie. Puis, le Grillon est soit *abandonné* (généralement le *ventre en l'air*), soit transporté, *presque toujours après avoir été remis en position normale.*

Si la première piqûre n'est pas infligée rapidement, les proies, très vives, échappent souvent au chasseur en fuyant ou en se dégageant de son étreinte (autotomie de la patte postérieure saisie, ou ruades désordonnées). *Toute cause ralentissant l'exécution de la première piqûre diminue les chances de capture de la proie.*

La rapidité et la précision de la première piqûre dépendent, en partie, de l'intensité de la motivation; cette rapidité dépend aussi des conditions physiologiques générales. Ainsi, chez les vieilles Guêpes, les essais infructueux de capture se multiplient; l'activité prédatrice tend à s'exercer aux dépens de proies affaiblies ou déjà immobilisées par d'autres Guêpes. *La taille de la proie* a également son importance; le Sphégide a d'autant plus de difficulté à prendre l'attitude correcte lors de la première piqûre que la proie est de taille extrême, petite et surtout grande.

L'observation confirme que le prédateur *attaque* effectivement les proies de taille extrême (il ne « choisit » pas ses proies en fonction de leur taille), mais il parvient rarement à les capturer, sauf dans des conditions expérimentales (Grillons de taille très grande entravés ou affaiblis). Dans ce dernier cas, la taille des Grillons paralysés était parfois tellement grande que le prédateur était incapable d'en effectuer ultérieurement le transport.

La chasse, la paralysie et la préparation des proies peuvent être effectuées en dehors de la période reproductrice.

Le *Liris* peut piquer des Grillons en dehors de la phase d'activité prédatrice, en interrompant même d'autres activités *en relation ou non avec les proies* (creusement p. ex., dans la seconde éventualité); mais le plus souvent à l'occasion de tout trouble (interne ou externe) survenant durant la manipulation des proies, par exemple perte accidentelle de la proie, etc. Des Grillons déjà immobilisés et même des *exuvies* peuvent être piqués. La paralysie est généralement suivie d'un « réveil » rapide, plus ou moins complet de la proie.

2. *Le transport des proies* s'effectue sur le sol, à la marche entrecoupée de sauts avec battements d'ailes, et au vol en de rares occasions. La proie est tirée par les antennes, à l'aide des mandibules; parfois les pattes antérieures embrassent saisies le cou. Le Grillon est traîné en position normale et parfois ventre en l'air (par exemple quand il n'a pas été retourné après la préparation); alors, il est fréquemment tiré par les *palpes labiaux* et non par les antennes.

3. *L'introduction de la proie.* — La proie n'est qu'*exceptionnellement déposée* au bord du terrier avant l'introduction, auquel cas le Sphégide la tire alors à reculons, par les antennes, après avoir visité au préalable le terrier.

4. *Les manœuvres de ponte et la ponte.* — La ponte n'a lieu que lorsque l'approvisionnement, fait de un à quatre Grillons, est achevé. Au préa-

lable, les victimes subissent dans le terrier, un certain nombre de fois le malaxage des pattes antérieures (comme après la paralysie), suivi souvent d'esquisses de ponte : d'abord ventre contre ventre avec la proie (malaxage des pattes antérieures), le *Liris*, tout en restant dans le plan sagittal de la proie, contourne celle-ci par son extrémité céphalique, vient se placer dorsalement et « tête bêche » par rapport au Grillon; l'extrémité de l'abdomen du Sphégide se recourbe latéro-ventralement par rapport au Grillon, entre les paires de pattes antérieures et médianes, et balaie cette aire d'un mouvement de va-et-vient. L'œuf émis est placé en travers du corps et collé par son pôle céphalique à la base de la patte antérieure, du côté où l'abdomen du *Liris* s'est recourbé. Puis le *Liris* se retire et entreprend peu après la clôture du nid.

A quelques exceptions près, les proies se trouvent toujours orientées *la tête tournée vers le fond du terrier.*

Avant la ponte, le Grillon peut être placé expérimentalement sur le dos, sur le ventre, ou même verticalement; *Liris* passe toujours de la face *ventrale* à la face *dorsale* de la proie, en la contournant par son *extrémité céphalique.*

(*Laboratoire de Zoologie et de Biologie animale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Sur la parade nuptiale des mâles de deux souches de* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'observation du comportement des mâles d'une souche *vermilion* et d'une souche *cinnabar* de *Drosophila melanogaster* met en évidence des différences considérables dans l'intensité et la persévérance avec lesquelles ils effectuent leur parade nuptiale.

L'étude de populations de *Drosophila melanogaster* dans les cages à population conçues par G. Teissier et Ph. L'Héritier [1], et en tubes de culture a montré que les mâles d'une souche *cinnabar* (*cn*) ont un avantage sélectif sur les mâles d'une souche *vermilion* (*v*) [2], [3], [4]. Ces expériences ont permis d'établir l'hypothèse d'une plus grande activité sexuelle des mâles *cn*. Il était souhaitable de vérifier cette interprétation des résultats par une observation directe du comportement des mâles.

A. H. Sturtevant [5], H. T. Spieth [6], M. Bastock et A. Manning [7] et d'autres auteurs ont donné des descriptions générales de la parade nuptiale de *Drosophila melanogaster*. La présente Note concerne spécialement la comparaison de la parade des mâles *cn* et des mâles *v*.

Matériel et technique. — Les mêmes souches qui ont servi aux expé-

riences déjà mentionnées, ont été utilisées pour l'observation du comportement des mâles. La souche *v* a été élevée pendant de longues années au laboratoire. La souche *cn* descend de mouches capturées, en 1951, dans une population naturelle à Bâle. Les deux souches ne sont pas isogénéisées entre elles, et l'on ne peut pas attribuer les différences dans le comportement des mâles à un effet pléiotropique des gènes *cn* et *v*. Dans une Note antérieure, des arguments en faveur d'une base polygénique ont été donnés ([8]).

Les femelles et les mâles, qui doivent servir à l'observation, sont répartis séparément dans des tubes de culture avant d'avoir atteint leur maturité sexuelle. A l'âge de trois jours, une femelle de la souche *v* et un mâle *v* ou *cn* sont introduits, sans narcotisation, dans une cellule d'observation aérée et légèrement humidifiée. Les observations se font dans une pièce obscure, à une température maintenue à 25°, entre 15 et 18 h et durent 30 mn pour un couple. Si un accouplement a eu lieu, l'observation est interrompue.

Résultats. — En dehors de l'observation générale du comportement, quatre données ont été relevées pour chaque mâle : 1° le temps d'attente à partir du moment de la mise en cellule du couple jusqu'au début de la parade nuptiale; 2° le temps d'attente jusqu'au début de l'accouplement; 3° le nombre d'essais d'accouplement et 4° la durée de l'accouplement. Les résultats sont consignés dans les quatre tableaux ci-dessous.

L'observation a porté sur 31 mâles *v*, dont 12 (38,7 %) se sont accouplés et sur 29 mâles *cn*, dont 26 (89,7 %) se sont accouplés. Les observations confirment bien les résultats acquis antérieurement avec d'autres dispositions expérimentales ([2]), ([3]), ([4]), ([8]), et apportent de nouveaux faits, qui contribuent à expliquer l'avantage sélectif des mâles *cn*.

TABLEAU I.

Début de la parade.

Minutes.	Mâles *v*.	Mâles *cn*.	Minutes.	Mâles *v*.	Mâles *cn*.
0-1	8	14	4- 5	0	3
1-2	10	8	5-10	4	1
2-3	2	1	10-30	0	0
3-4	2	2	> 30	5	0

TABLEAU II.

Début de l'accouplement.

Minutes.	Mâles *v*.	(%).	Mâles *cn*.	(%).	Minutes.	Mâles *v*.	(%).	Mâles *cn*.	(%).
0- 5	4	12,9	14	48,3	20-25	1	3,2	1	3,4
5-10	6	19,4	5	17,2	25-30	0	0	1	3,4
10-15	1	3,2	4	13,8	> 30	19	61,3	3	10,3
15-20	0	0	1	3,4					

TABLEAU III.

Nombre d'essais.

	Mâles	
Nombre.	*v*.	*cn*.
0	14	2
1	10	11
2	4	1
3	3	4
4	0	4
5– 8	0	3
9–12	0	3
21	0	1
TOTAL	27	114
MOYENNE	0,88	3,93

TABLEAU IV.

Durée de l'accouplement en minutes.

Mâles.	Minimum.	Maximum.	Moyenne.
v	12	26,5	16,2
cn	8,5	19,5	13,7

Le tableau I montre que les mâles *cn* commencent la parade nuptiale plus tôt que les mâles *v*. Tous les mâles *cn* ont effectué une parade, au plus tard 10 min après avoir été placés en présence de la femelle, tandis que 5 mâles *v* ne manifestaient aucune activité sexuelle pendant les 30 min de l'observation.

Dans le tableau II figurent les temps d'attente, depuis la mise en cellule du couple jusqu'au début de l'accouplement, répartis en intervalles de 5 mn. On constate que l'accouplement a eu lieu dans les premières 5 mn pour presque la moitié des mâles *cn* et pour 1/8e seulement des mâles *v*.

Le tableau III concerne les essais d'accouplement que les mâles font après une plus ou moins longue période de parade nuptiale. Parfois cet essai réussit dès la première fois, sinon le mâle recommence la parade. Mais 55,2 % des mâles *cn*, contre 22,6 % seulement des mâles *v* ont fait plus d'un essai d'accouplement. La moyenne du nombre d'essais d'accouplement est bien plus élevée pour les mâles *cn*. Le plus grand nombre d'essais est 3 pour les mâles *v* et 21 pour les mâles *cn*. 45,2 % des mâles *v*, contre 6,9 % des mâles *cn* n'ont pas du tout fait d'essai d'accouplement.

Le tableau IV indique une durée d'accouplement légèrement plus élevée pour les mâles *v*. Le petit nombre des observations ne fournit pas une différence significative.

Quand on compare enfin la manière d'effectuer la parade, on constate des différences importantes entre les deux types de mâles.

Les mâles *v* procèdent à la parade à des intervalles longs; et chacune

d'elles ne dure que quelques secondes. En général, ils ne suivent pas la femelle et recommencent une nouvelle parade seulement quand ils la rencontrent. Les déplacements en demi-cercles autour de la tête de la femelle, l'écartement et les vibrations des ailes sont exécutés assez lentement et peu de fois.

Les mâles *cn*, par contre, accomplissent leur parade avec beaucoup d'énergie, de persévérance et de régularité. Ils courent souvent vers la femelle, la poursuivent, quand elle se déplace, font un grand nombre de fois et très rapidement des mouvements en demi-cercles, des écartements et des vibrations des ailes. Une parade est en général poursuivie pendant plusieurs minutes, et les intervalles ne durent que quelques secondes. Ainsi la durée effective de la parade est considérablement plus longue chez les mâles *cn*.

Conclusions. — L'avantage sélectif des mâles *cn* sur les mâles *v* s'écarte largement de la panmixie. Il a été mis en évidence antérieurement par des techniques de la génétique des populations. L'observation du comportement des mâles montre bien que le succès des mâles *cn* est dû à leur plus forte activité sexuelle.

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 176.
(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 934.
(3) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1180.
(4) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1320.
(5) *J. Animal Behavior*, 5, 1915, p. 351; *Carnegie Inst. Washington Publ.*, n° 301, 1921, p. 1.
(6) *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 99, 1952, p. 399.
(7) *Behaviour*, 8, 1955, p. 85.
(8) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1419.

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence au microscope électronique d'inclusions cytoplasmiques particulières dans un cas de myxosarcome humain.* Note (*) de MM. **Robert Leplus**, **Wilhem Bernhard** et **Charles Oberling**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans le cadre d'une étude systématique de l'ultrastructure des cellules cancéreuses provenant de tumeurs malignes chez l'Homme, la microscopie électronique a révélé la présence d'inclusions particulières dans le cytoplasme des cellules tumorales obtenues à partir d'un cas de myxosarcome humain.

Il s'agissait d'un malade opéré en 1955 d'une volumineuse tumeur de la face postéro-utérine de la cuisse droite dont l'examen histologique devait révéler le caractère myxosarcomateux. Deux ans après, il était de nouveau hospitalisé en raison de l'apparition d'une ascite abdominale et de très nombreuses adénopathies à évolution très rapide.

La biopsie effectuée à deux reprises de ganglions métastasiques a permis d'en prélever des fragments en vue d'une étude au microscope électronique, après fixation à l'acide osmique tamponné à 2 % suivant la méthode courante.

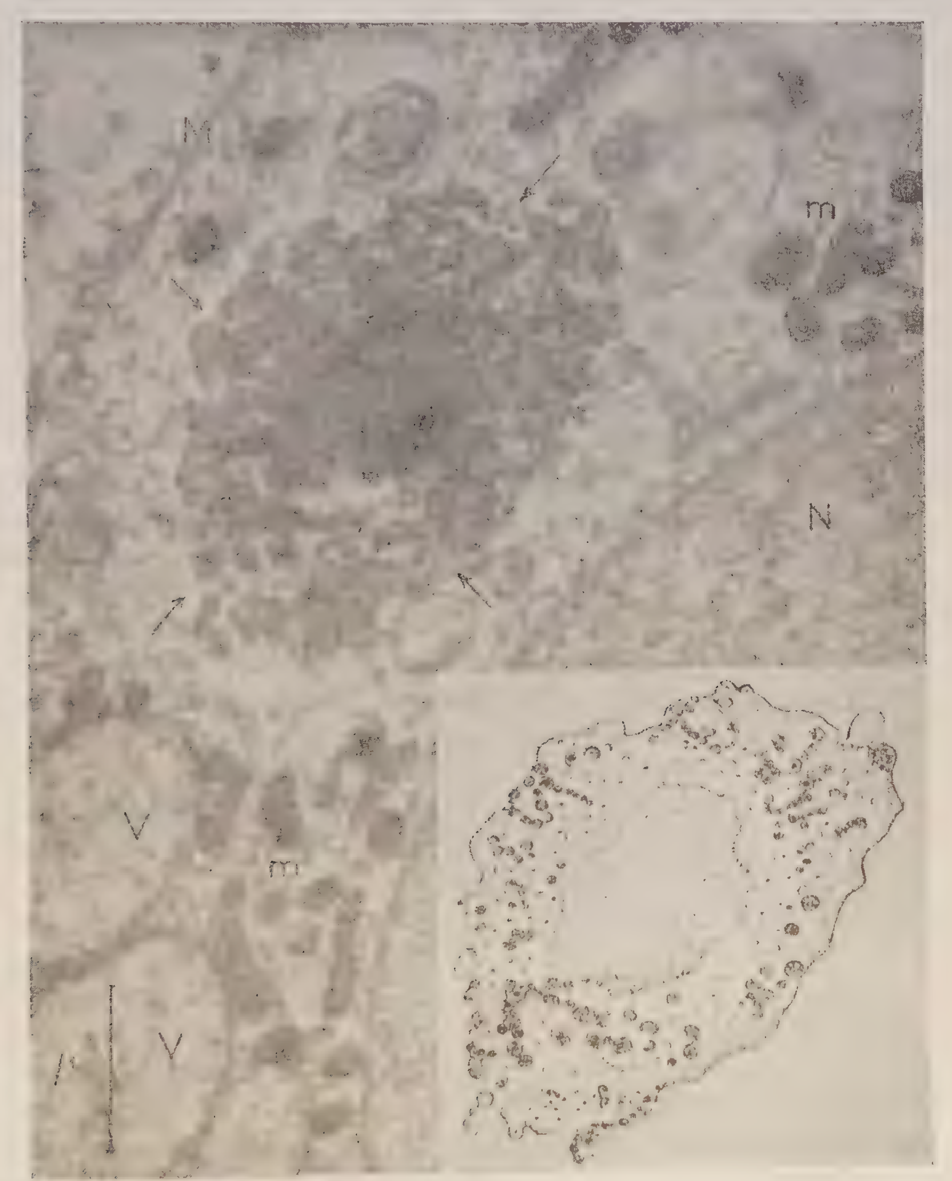


Fig. 1. — Coupe ultrafine d'une portion de cellule tumorale avec une inclusion cytoplasmique (→) des mitochondries (m) des vacuoles (v), le noyau (n) et la membrane cellulaire (M) (G×25 500). Le dessin en bas à droite est destiné à faire ressortir les corpuscules sphériques contenus dans l'inclusion.

L'examen au microscope optique du tissu tumoral a montré la présence de trois types cellulaires : des éléments d'aspect fusiforme, de petites cellules

rondes et de volumineuses cellules d'aspect vacuolaire. En dehors des cellules tumorales, on remarque de nombreux mastocytes. C'est dans le cytoplasme des cellules vacuolaires que le microscope électronique a mis en évidence, en coupes ultrafines, des corps arrondis ou ovalaires très contrastés en nombre généralement unique, dont l'existence n'a pas été signalée jusqu'ici. Leur taille varie entre 0,8 et 3 μ de diamètre mais peut exceptionnellement atteindre 5 μ. Ils sont constitués d'une substance dont le contraste très élevé frappe l'observateur et dont l'ultrastructure offre des images variées, témoins probables d'une évolution successive. Il est ainsi possible de décrire trois stades : un premier caractérisé par l'apparition d'une masse homogène et finement grenue au sein de laquelle se dessinent, dans un deuxième stade, des gerbes de fines fibrilles dont quelques-unes sont nettement striées. Leur périodicité oscille aux alentours de 420 Å. Enfin, dans un troisième stade, le corps s'opacifie davantage. Son centre peut devenir plus imperméable aux électrons. Sa portion périphérique prend un aspect globuleux et l'on distingue nettement des particules denses de taille sphérique de 50 à 60 mμ, mais dont les plus petites mesurent 10 mμ, les plus grandes 90 mμ (*fig.* 1). Quelques-unes sont entourées d'une mince membrane et présentent une densification centrale, d'autres sont mal délimitées et ne permettent pas de déceler une structure interne.

Si ces corps ne semblent pas avoir de rapport précis avec les organites cellulaires normaux, leur présence est par contre liée à celle de *vacuoles*. En effet, on trouve fréquemment soit à l'intérieur, soit au contact avec l'inclusion, des vacuoles contenant une substance d'apparence réticulée ou floconneuse. Ces vésicules peuvent atteindre une taille considérable. En nombre unique ou multiple elles peuvent occuper la presque totalité du cytoplasme et dans ce cas refouler le noyau aplati vers la périphérie. La cellule offre alors une image comparable à celle de « bague à chaton » observée dans certains épithéliomas. L'inclusion peut persister et l'on peut la trouver sous forme d'un croissant au contact de la membrane vacuolaire.

La nature histochimique de ces inclusions est malheureusement difficile à élucider en raison de leur rareté relative d'une part, et de leurs dimensions généralement réduites de l'autre. Colorées au bleu de toluidine, elles apparaissent fortement basophiles et ne montrent aucune métachromasie, mais les résultats obtenus après la coloration au mucicarmin, selon Feulgen et Mac Manus ne sont pas concluantes, les corps n'ayant apparu qu'en teintes faiblement roses dans les trois cas.

Quant à la signification de ces inclusions, il paraît certain qu'elles sont en rapport avec la formation des vacuoles et de la production de substance mucoïde caractérisant ce cancer. Elles n'ont jamais été observées dans du tissu normal.

L'observation de particules dont la morphologie peut suggérer celle du virus est à retenir, mais à l'heure actuelle rien ne permet d'indiquer leur nature réelle.

(*) Séance du 1er avril 1957.

(*Institut de Recherches sur le Cancer Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Réactivité sélective de l'histamine sur les substances cancérigènes*. Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

L'histamine constituant des neurones présente une affinité particulière pour les substances cancérigènes à l'exclusion des isomères non cancérigènes. Une atteinte du système nerveux paraît donc être à l'origine des perturbations de la croissance cellulaire qui aboutissent au cancer.

Il a été établi dans une étude récente que l'affinité du thallium pour l'histamine semble être la cause de la destruction par l'empoisonnement thallique des terminaisons nerveuses et surtout de celles qui se montrent histochimiquement riches en intermédiaires chimiques ([1]), ([2]), ([3]). Considérant le rôle des nerfs et tout spécialement des amines nerveuses sur les phénomènes de croissance, nous avons été amenés à rechercher les affinités pouvant exister entre ces amines et les substances cancérigènes. Les conditions donnant aux substances cancérigènes leurs propriétés caractéristiques et, en particulier, les conditions de structure, ont été très étudiées ([4]), ([5]), ([6]), ([7]), mais l'hypothèse d'une fixation de la molécule cancérigène par un composant cellulaire formulée par certains ([7]) n'a pas encore été vérifiée. Cette fixation semble être le chaînon qui manque pour aboutir au déréglage de la croissance cellulaire capable de donner des cancers.

Nous commençons l'étude des amines nerveuses par celle de l'histamine. Nous avons mis en contact avec l'histamine le méthylcholanthrène, substance très cancérigène, le benzopyrène-3.4 également très cancérigène, le pentacène et le pérylène, isomères non cancérigènes du benzopyrène et le phénanthrène non cancérigène.

L'histamine a été préparée à l'état surfondu et en solution aqueuse. Les systèmes ont été observés dans le proche et le moyen ultraviolet.

Si l'on introduit dans l'histamine à l'état surfondu une parcelle de chacune de ces substances, le pentacène ne se dissout pas, aucune bande n'apparaît même après un contact de huit jours. Les autres substances non cancérigènes se dissolvent faiblement mais leurs bandes apparaissent nettes et non déplacées par rapport à celles des solutions dans l'éthanol. Les substances cancérigènes se dissolvent et l'on observe un effet bathochrome très net. Le déplacement des bandes est de 60 à 80 Å et ce déplacement s'accuse au fur et à mesure que l'on avance vers le visible.

Si l'on introduit les substances dans une solution aqueuse d'histamine, les substances non cancérigènes ne se dissolvent pas tandis qu'on observe une solubilisation de la substance cancérigène par l'histamine. Cette solubilité nouvelle dans l'eau peut s'expliquer par la formation d'un complexe avec l'histamine. Tandis que les bandes des substances cancérigènes ne sont pas décelables et que l'absorption est à peu près nulle en milieu aqueux dans les conditions de l'expérience, l'absorption est considérable et les bandes apparaissent nettes et déplacées vers le visible dans les mêmes conditions lorsque ces substances sont introduites dans une solution aqueuse d'histamine.

L'expression :

$$\varepsilon c = \operatorname{col} \frac{I}{I_0} \frac{1}{l},$$

ε, le coefficient d'extinction moléculaire;
c, la concentration de la substance cancérigène:
l, l'épaisseur de la cuve en centimètre
donne les chiffres suivants :

1° *Pour le benzopyrène*-3.4 :

λ.	Dans l'histamine surfondue, la cuve de référence contient l'histamine surfondue.	Dans une solution aqueuse d'histamine à 50%, la cuve de référence contient la solution aqueuse d'histamine à 50%.
2650 Å	85	28,1
2780	55	19
2970	90	28,9

2° *Pour le méthylcholanthrène :*

λ.	Dans l'histamine surfondue, la cuve de référence contient l'histamine surfondue.	Dans une solution aqueuse d'histamine à 50%, la cuve de référence contient la solution aqueuse d'histamine à 50%.
2750 Å	100	4,5
2870	142	6,4
2980	175	8,1

La solution de benzopyrène dans le système eau-histamine, ancienne de trois jours, est arrivée à saturation; celle de méthylcholanthrène, toute récente, est loin d'être saturée.

L'existence d'un complexe absorbant avec l'histamine rend délicate la mesure de la solubilisation de la substance cancérigène. Cette solubilisation est à l'étude.

Il semble résulter de cet ensemble de choses que l'histamine en présence de substances cancérigènes donne lieu à une réaction mettant en jeu des

molécules entières. Une modification de la structure électronique de l'ensemble se traduit par des changements corrélatifs dans les spectres d'absorption ultraviolet (accroissement du coefficient d'extinction et déplacement des bandes), une activation correspond à ce déplacement vers les grandes longueurs d'ondes, λ étant liée à l'énergie de transition ΔE par la relation

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}.$$

Si l'activité cancérigène n'est pas directement solidaire de la transition $N—V_1$, lorsque cette transition est amenée par la substitution *in vitro* d'un radical sur une molécule organique ([8]), il semble que l'effet bathochrome causé par un substrat constituant du protoplasme soit essentiel, le double phénomène d'activation par association avec un élément des neurones suffit probablement à produire la perturbation qui deviendra l'origine du dérèglement de la croissance cellulaire.

L'étude actuelle ramènerait ainsi le problème de l'activité cancérigène à un problème de réactivité chimique de l'histamine vis-à-vis des substances cancérigènes.

Il est remarquable qu'une transformation physico-chimique importante se produise dans une des amines nerveuses en présence des corps cancérigènes, à l'exclusion des isomères et des corps analogues non actifs. Cette perturbation élective et profonde est d'autant plus suggestive que le rôle des nerfs sur la croissance est bien connu ([9]). La part des amines nerveuses dans divers phénomènes de régulation tardifs de la croissance cellulaire a été mise en évidence par Ch. Champy ([10]), ([11]), ([12]).

([1]) S. Hatem, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1190.
([2]) C. Champy et S. Hatem, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 23 mars 1957.
([3]) Tharanne, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 23 mars 1957.
([4]) Pacault, *Ann. Chim.*, 1946, p. 527.
([5]) Pullmann, *Thèse*, Paris, 1946.
([6]) Lacassagne, Buu-Hoï et Lecocq, *Bull. cancer*, 33, 1946, p. 48-59.
([7]) A. Pullmann et B. Pullmann, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson et Cie, Paris, 1955.
([8]) Pacault, *Soc. Chim. de France*, 1950, p. 1270.
([9]) P. Locatelli, *Archivio. Sc. Biol.*, 34, 1923.
([10]) Champy et coll., *C. R. Acad. Méd.*, n°s 7-8, 1948, p. 115.
([11]) Champy et coll., *C. R. Assoc. des Anat. de Louvain*, 2 avril 1950.
([12]) Champy et coll., *Bull. Biol de France et Belgique*, 89, fasc. 2, juillet 1955, p. 211.

(*Sorbonne et Faculté de Médecine, Paris.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Après délibération, le projet de vœu présenté à l'Académie, par M. Jean Leray, est adopté dans les termes suivants. Il sera transmis au Gouvernement.

L'Académie des sciences,

s'associant à l'émotion provoquée dans les milieux scientifiques par un ensemble d'actes administratifs,

qui accordent des crédits de fonctionnement insuffisants à des institutions de recherche ayant acquis une réputation séculaire et universelle ;

qui retardent la reconstruction de locaux vétustes ou trop exigus ;

qui font une situation médiocre à leur personnel administratif, à leur petit personnel et à leurs agents techniques, dont le rôle modeste est pourtant si précieux ;

qui tarissent le recrutement de leurs chercheurs et, à brève échéance, celui des membres de l'enseignement secondaire, en croyant rendre service à ce dernier ;

qui conduisent les chercheurs formés par eux à accepter des traitements décents dans des institutions plus récentes, semi-publiques ou privées ;

redoutant qu'en présence des efforts d'autres pays, qui comprennent pleinement l'importance de la science et de la technique, la France ne puisse garder un rang digne d'elle ;

redoutant que bientôt notre pays ne puisse plus préparer efficacement sa jeunesse aux carrières intellectuelles ;

Émet le vœu,

que l'Université et les grandes Institutions scientifiques soient dotées des crédits nécessaires ;

que soient simplifiées les règles administratives qui, retardant l'emploi des crédits, en diminuent grandement l'efficacité.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.